

# Soret-Effekt asymmetrischer Mischungen: Pseudo-Isotopeneffekt, Thermophobizitäten und universeller Grenzwert

Von der Universität Bayreuth  
zur Erlangung des Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)  
genehmigte Abhandlung

von  
**Bastian Pur**  
aus Hof (Saale)

1. Gutachter: Prof. Dr. Werner Köhler
2. Gutachter: Prof. Dr. Lothar Kador

Tag der Einreichung: 15. September 2020  
Tag des Kolloquiums: 27. November 2020



# Kurzdarstellung

Das Auftreten eines Diffusionsflusses hervorgerufen durch einen Temperaturgradienten in mehrkomponentigen Mischungen wird als Thermodiffusion oder auch Soret-Effekt bezeichnet. Ziel dieser Arbeit ist es, einen in der Literatur für verdünnte Polymerlösungen postulierten universellen Grenzwert der thermophoretischen Mobilität, welcher lediglich von der Lösungsmittelviskosität abhängt, zu untersuchen.

Hierfür werden binäre Mischungen von unterschiedlichen Halogenbenzolen (Fluor-Chlor- und Brombenzol) in linearen Alkanen (Hexan, Heptan, Oktan, Dekan, Dodekan, Tetradekan und Hexadekan) betrachtet. Ergänzend zu diesen Messungen werden auch Experimente mit Bromnaphthalin in Mischung mit den genannten Alkanen untersucht. Aufgrund der Sensitivität des Brechungsindex bezüglich Temperatur- und Konzentrationsunterschieden wird eine optische Methode mit holographischen Gittern zur Untersuchung des Soret-Effekts verwendet. Damit können die Transportkoeffizienten, namentlich der Soretkoeffizient  $S_T$ , sowie der (Fick'sche) Diffusionskoeffizient  $D$  und der Thermodiffusionskoeffizient  $D_T$ , bestimmt werden.

Anhand dieser Daten erfolgt zunächst eine Betrachtung zweier additiver Modelle zur quantitativen Beschreibung und somit zur Vorhersage des Soretkoeffizienten: der (Pseudo-)Isotopeneffekt und das Konzept der Thermophobizitäten. Somit kann gezeigt werden, dass die unterschiedlichen Soretkoeffizienten der Halogenbenzol/Alkan-Mischungen einen gemeinsamen chemischen Beitrag besitzen und die gemessenen Werte sich einzig durch den (Pseudo-)Isotopenanteil unterscheiden. Zudem kann das Modell der Thermophobizitäten bestätigt und eine bestehende Datenbank um eine Substanz erweitert, sowie die Zahl der bekannten Mischungen auf 115 von 276 möglichen Kombinationen erhöht werden. Eine Diskussion der erhaltenen Diffusionskoeffizienten erfolgt im Rahmen der Stokes-Einstein-Gleichung, wobei anhand der Messdaten die Grenzen dieses Modells im Bereich molekularer Mischungen aufgezeigt werden können. Im Grenzfall asymptotischer Molmassenverhältnisse der Mischungskomponenten wird der bereits genannte universelle Grenzwert der thermophoretischen Mobilität für Polymerlösungen auch in den hier betrachteten Mischungen beobachtet. Dieser kann im Rahmen des Pseudo-Isotopeneffekts erklärt werden.



# Abstract

The occurrence of a diffusion flow caused by a temperature gradient in a multi-component mixture is called thermodiffusion or Soret effect. The aim of this thesis is to investigate a universal limit from literature for the thermophoretic mobility of dilute polymer solutions, which depends only on the solvent viscosity.

For this purpose binary mixtures consisting of different halobenzenes (fluoro-, chloro- and bromobenzene) in linear alkanes (hexane, heptane, octane, decane, dodecane, tetradecane and hexadecane) are investigated. In addition to these measurements, experiments with bromonaphthalene in the mentioned alkanes are carried out. Due to the sensitivity of the refractive index to changes in temperature and concentration, an optical transient holographic grating technique is used to study the Soret effect. This method allows for the determination of the Soret ( $S_T$ ), the Fickian diffusion ( $D$ ) and the thermodiffusion coefficient ( $D_T$ ).

On the basis of these data, two additive models for the quantitative description and, thus, for the prediction of the Soret coefficient are considered: the (pseudo) isotope effect and the concept of thermophobicities. It can be shown that the different Soret coefficients of the halobenzene/alkane-mixtures have a common chemical contribution and the measured values differ only with respect to their isotopic contribution. Furthermore, the model of the thermophobicities can be confirmed and an existing database can be extended by one substance, and the number of known combinations can be increased to 115 out of 276 possible combinations. A discussion of the measured diffusion coefficients is carried out in the framework of the Stokes-Einstein equation, whereby the limits of this model in the range of molecular mixtures can be shown on the basis of the measured data. In the limiting case of asymptotic molar mass ratios of the mixture components, the already mentioned universal limit of the thermophoretic mobility for polymer solutions is also observed in the here considered mixtures. This universal limit can be explained in the context of the pseudo isotope effect.



# Inhaltsverzeichnis

Kurzdarstellung	i
Abstract	iii
Abbildungsverzeichnis	ix
Tabellenverzeichnis	xiii
Abkürzungsverzeichnis	xv
<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Theorie</b>	<b>5</b>
2.1. Physik der irreversiblen Flüsse . . . . .	5
2.2. Die phänomenologischen Gleichungen . . . . .	7
2.3. Soret- und Dufour-Effekt in binären Mischungen . . . . .	8
<b>3. Experimentelles</b>	<b>11</b>
3.1. Thermal Diffusion Forced Rayleigh Scattering . . . . .	11
3.1.1. Messprinzip . . . . .	11
3.1.2. Heterodynes Detektionsverfahren . . . . .	12
3.1.3. Experimenteller Aufbau . . . . .	12
3.1.4. Aktive Phasenstabilisierung . . . . .	15
3.1.5. Beschreibung des Messsignals . . . . .	15
3.2. Experimente zur Bestimmung der Kontrastfaktoren . . . . .	20
3.2.1. Der thermische Kontrastfaktor $(\partial n / \partial T)_{p,c}$ . . . . .	20
3.2.2. Der solutale Kontrastfaktor $(\partial n / \partial c)_{p,T}$ . . . . .	23
3.3. Proben . . . . .	23
3.3.1. Präparation . . . . .	23
3.3.2. Verwendete Substanzen . . . . .	24
3.3.3. Der Farbstoff Quinizarin . . . . .	26
<b>4. Kontrastfaktoren</b>	<b>29</b>
4.1. Parametrisierung $n(c, T)$ . . . . .	29
4.2. Brechungsindex . . . . .	31
4.3. Thermischer Kontrastfaktor $(\partial n / \partial T)_{p,c}$ . . . . .	31

<b>5. Isotopeneffekt</b>	<b>39</b>
5.1. Spezielle Grundlagen . . . . .	39
5.1.1. Echte Isotope . . . . .	39
5.1.2. Pseudo-Isotope . . . . .	41
5.1.3. Reduziertes Modell . . . . .	42
5.2. Isotopeneffekt im System Halogenbenzol/Alkan . . . . .	42
5.3. Isotopeneffekt im System Naphthalinderivat/Alkan . . . . .	47
5.4. Direkte Berechnung des Isotopenbeitrags aus den Experimenten . . . . .	51
5.5. Additivität des Soretkoeffizienten . . . . .	54
5.6. Kurzzusammenfassung . . . . .	62
<b>6. Thermophobizitäten</b>	<b>63</b>
6.1. Grundlagen . . . . .	63
6.1.1. Soretkoeffizient und Überführungswärme . . . . .	63
6.1.2. Interpretation der Überführungswärmen . . . . .	66
6.2. Thermodynamischer Faktor . . . . .	68
6.2.1. Bestimmung des Aktivitätskoeffizienten . . . . .	69
6.2.2. Berechnung des thermodynamischen Faktors . . . . .	74
6.3. Additives Modell der Thermophobizitäten . . . . .	78
6.4. Konzentrationsabhängigkeit des Soretkoeffizienten . . . . .	83
6.5. Kurzzusammenfassung . . . . .	87
<b>7. Universeller Grenzwert der thermophoretischen Geschwindigkeit</b>	<b>89</b>
7.1. Motivation . . . . .	89
7.2. Experimente und Beobachtungen . . . . .	91
7.2.1. Halogenbenzol/Alkan- und Bromnaphthalin/Alkan-Mischungen . . . . .	92
7.2.2. Alkan/Alkan-Mischungen . . . . .	95
7.2.3. Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe . . . . .	98
7.2.4. Polyethylen-Oligomere in unterschiedlichen Lösungsmitteln . . . . .	101
7.3. Diskussion . . . . .	103
7.4. Kurzzusammenfassung . . . . .	109
<b>8. Tracer-Diffusionskoeffizienten</b>	<b>111</b>
8.1. Spezielle Grundlagen . . . . .	111
8.2. Größenbestimmung der Halogenbenzole . . . . .	113
8.3. Größenbestimmung der Alkane . . . . .	117
8.4. Grenzen des Modells . . . . .	121
8.5. Kurzzusammenfassung . . . . .	121
<b>9. Konzentrations- und Molmassenabhängigkeit</b>	<b>123</b>
9.1. Konzentrationsabhängigkeit und Molmassenverhältnis . . . . .	123
9.2. Verschiedene Moleküle im selben Lösungsmittel . . . . .	126



9.3.	$D_T$ in Abhängigkeit der Viskosität und des thermischen Expansionskoeffizienten . . . . .	130
9.3.1.	Bestimmung der Mischungsparameter . . . . .	130
9.3.2.	Einfluss von $\gamma$ und $\eta$ auf die Massenabhängigkeit von $\partial D_T / \partial c$ . .	132
9.3.3.	Einfluss von $\gamma$ und $\eta$ bei Betrachtung unterschiedlicher Moleküle im selben Lösungsmittel . . . . .	134
9.4.	Kurzzusammenfassung . . . . .	136
<b>10.</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>137</b>
<b>A.</b>	<b>Fehlerrechnung</b>	<b>143</b>
A.1.	Konzentration . . . . .	143
A.2.	Brechungsindex . . . . .	143
A.3.	Kontrastfaktor $(\partial n / \partial T)_{p,c}$ . . . . .	144
A.4.	Kontrastfaktor $(\partial n / \partial c)_{p,T}$ . . . . .	144
A.5.	Soretkoeffizient $S_T$ . . . . .	145
A.6.	Diffusionskoeffizient $D$ . . . . .	145
A.7.	Thermodiffusionskoeffizient $D_T$ . . . . .	146
<b>B.</b>	<b>Extrapolationen</b>	<b>147</b>
B.1.	Soretkoeffizient . . . . .	147
B.2.	Diffusionskoeffizient . . . . .	154
B.3.	Thermodiffusionskoeffizient . . . . .	162
<b>C.</b>	<b>Polymerphysik</b>	<b>169</b>
<b>D.</b>	<b>Thermische Expansionskoeffizienten</b>	<b>173</b>
D.1.	Berechnung . . . . .	173
D.2.	Tabellen . . . . .	177
<b>E.</b>	<b>Messdaten</b>	<b>183</b>
E.1.	Brechungsindizes . . . . .	183
E.2.	Thermischer Kontrastfaktor . . . . .	193
E.3.	Transportkoeffizienten . . . . .	202
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>211</b>
	<b>Publikationsliste</b>	<b>221</b>
	<b>Datenstruktur</b>	<b>223</b>



# Abbildungsverzeichnis

3.1.	Detektionsschema bei TDFRS. . . . .	13
3.2.	Skizze des verwendeten TDFRS-Aufbaus. . . . .	15
3.3.	Messkurve eines TDFRS-Experiments. . . . .	19
3.4.	Skizze des interferometrischen Aufbaus zur Bestimmung von $(\partial n/\partial T)_{p,c}$ . . . . .	22
3.5.	Strukturformeln der verwendeten Substanzen. . . . .	26
3.6.	Charakterisierung von Quinizarin: Absorptionsspektren und Beitrag zum TDFRS-Signal. . . . .	28
4.1.	Brechungsindex der Fluorbenzol/Alkan- und Chlorbenzol/Alkan - Mischungen bei $T = 25^\circ\text{C}$ . . . . .	34
4.2.	Brechungsindex der Brombenzol/Alkan- und Bromnaphthalin/Alkan-Mischungen bei $T = 25^\circ\text{C}$ . . . . .	35
4.3.	Brechungsindex der reinen Alkane bei $T = 25^\circ\text{C}$ . . . . .	36
4.4.	$(\partial n/\partial T)_{p,c}$ der Fluorbenzol/Alkan- und Chlorbenzol/Alkan-Mischungen bei $T = 25^\circ\text{C}$ . . . . .	37
4.5.	$(\partial n/\partial T)_{p,c}$ der Brombenzol/Alkan- und Bromnaphthalin/Alkan - Mischungen bei $T = 25^\circ\text{C}$ . . . . .	38
5.1.	Korrelation zwischen den Trägheitsmomenten und Molmassen unterschiedlicher Moleküle. . . . .	43
5.2.	Gemessene Soretkoeffizienten und chemische Beiträge der Halogenbenzol/Alkan - Mischungen bei $T = 25^\circ\text{C}$ . . . . .	45
5.3.	Soretkoeffizienten und deren chemische Beiträge von Halogenbenzol/Alkan-Mischungen im verdünnten Bereich. . . . .	46
5.4.	Gemessene Soretkoeffizienten und chemische Beiträge der Naphthalinderivat/Alkan - Mischungen bei $T = 25^\circ\text{C}$ . . . . .	48
5.5.	Soretkoeffizienten und deren chemische Beiträge von Naphthalinderivat/Alkan - Mischungen im verdünnten Bereich. . . . .	50
5.6.	Experimentell bestimmte und theoretisch berechnete chemische Beiträge zum Soretkoeffizienten. . . . .	53
5.7.	Experimentell bestimmte und theoretisch berechnete Werte für $\tilde{a}$ . . . . .	53
5.8.	Skizze zur Veranschaulichung der Additivität des Soretkoeffizienten. . . . .	54
5.9.	Soretkoeffizienten unterschiedlicher Mischungen zum Testen der Additivität. . . . .	56
5.10.	Soretkoeffizienten und deren chemische Beiträge äquimolarer Alkan/Alkan-Mischungen. . . . .	58

5.11. Soretcoeffizienten und chemische Beiträge von Alkanen in Mischung mit Halogenbenzolen. . . . .	60
5.12. Berechnete und gemessene Soretcoeffizienten von Alkan/Alkan - Mischungen. . . . .	61
6.1. Aktivitätscoeffizienten $\gamma_i$ der Brombenzol/Alkan - sowie Bromnaphthalin/Alkan - Mischungen. . . . .	73
6.2. Thermodynamische Faktoren der Halogenbenzol/Alkan - und Bromnaphthalin/Alkan - Mischungen. . . . .	75
6.3. Matrixdarstellung der Soretcoeffizienten sowie thermodynamischen Faktoren äquimolarer Mischungen. . . . .	80
6.4. Thermophobizitäten $Q_i$ der einzelnen Substanzen. . . . .	81
6.5. Korrelation zwischen berechneten und gemessenen Überführungswärmen. . . . .	82
6.6. Exzessvolumen der Halogenbenzol/Alkan-Mischungen. . . . .	85
6.7. Auftragung von $\delta V$ gegen $\delta Q$ . . . . .	87
7.1. $\eta D_T$ von Polystyrol/Toluol-Mischungen, sowie unterschiedlichen Polymer/Lösungsmittel - Mischungen. . . . .	91
7.2. $\eta D_T$ der unterschiedlichen Polystyrol-Mischungen gegen das Inverse der Polymermolmasse aufgetragen. . . . .	92
7.3. Extrapolierte Werte $D_T^0$ der Halogenbenzol/Alkan- bzw. Bromnaphthalin/Alkan - Mischungen bei $T = 25^\circ$ . . . . .	93
7.4. $\eta D_T^0$ unterschiedlicher Moleküle in Alkanen gegen die Molmasse des Lösungsmittels aufgetragen. . . . .	94
7.5. $\eta D_T^0$ der Alkan/Alkan-Mischungen bei $T = 25^\circ\text{C}$ . . . . .	96
7.6. $\eta D_T^0$ der Alkan/Alkan-Mischungen gegen das Molmassenverhältnis der Komponenten aufgetragen. . . . .	97
7.7. Strukturformeln und Molmassen der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe Naphthalin, Phenanthren und Pyren. . . . .	98
7.8. $\eta \bar{D}_T$ der Naphthalin/Alkan-, Phenanthren/Alkan- und Pyren/Alkan-Mischungen bei $T = 25,5^\circ\text{C}$ . . . . .	100
7.9. $\eta D_T^0$ der Alkane in unterschiedlichen Lösungsmitteln gegen die inverse Molmasse $1/M_1$ der Alkane aufgetragen. . . . .	102
7.10. Diffusionscoeffizienten $D^0$ sowie $\eta D_T^{\text{iso}}$ der Alkan/Alkan-Mischungen gegen das Molmassenverhältnis $M_2/M_1$ aufgetragen. . . . .	105
7.11. $\eta D_T^0$ und $\eta D_T^{\text{iso}}$ der Alkan/Alkan-Mischungen. . . . .	106
7.12. $\eta D^0 S_T^{\text{iso}}$ unterschiedlicher Systeme bei $T = 25^\circ\text{C}$ . . . . .	107
8.1. Modellvorstellung zur Stokes-Einstein-Gleichung. . . . .	112
8.2. Hydrodynamische Radien der Halogenbenzole. . . . .	115
8.3. Berechnete Parameter $\alpha$ der Stokes-Einstein-Gleichung für Halogenbenzol/Alkan - Mischungen. . . . .	116
8.4. Hydrodynamische Radien der Alkane. . . . .	118

8.5. Vergleich der Alkanradien mit Literaturdaten. . . . .	119
8.6. Relative Differenz zwischen berechneten Radien und Literaturdaten. . . .	120
8.7. Berechnete Parameter $\alpha$ für Alkan/Halogenbenzol -Mischungen. . . . .	120
9.1. Thermodiffusionskoeffizienten der Chlorbenzol/Alkan-Mischungen bei $T = 25^\circ\text{C}$ . . . . .	124
9.2. Konzentrationsabhängigkeit des Thermodiffusionskoeffizienten in Abhängigkeit des Molmassenverhältnisses der beiden Mischungskomponenten. . . . .	125
9.3. Thermodiffusionskoeffizienten der Systeme Fluor-, Chlor-, Brombenzol und Toluol sowie Brom- und Methylnaphthalin jeweils in Oktan. . . . .	126
9.4. Thermodiffusionskoeffizienten unterschiedlicher System an den Konzentrationsrändern. . . . .	128
9.5. Thermodiffusionskoeffizienten im Bereich hoher Konzentrationen $c \rightarrow 1$ der Halogenbenzol/Alkan-, Toluol/Alkan- und Naphthalinderivat/Alkan-Mischungen jeweils gegen die molare Masse des Lösungsmittels aufgetragen. . . . .	129
9.6. Vergleich der Modelle zur Berechnung von Mischungviskositäten. . . . .	131
9.7. Produkt des Thermodiffusionskoeffizienten $D_T$ sowie dessen Steigung mit dem Quotienten aus der Viskosität $\eta$ und dem thermischen Expansionskoeffizienten $\gamma$ . . . . .	133
9.8. $(\eta/\gamma)D_T$ der Systeme Fluorbenzol/Oktan, Chlorbenzol/Oktan, Brombenzol/Oktan und Toluol/Oktan sowie Bromnaphthalin/Oktan und Methylnaphthalin/Oktan. . . . .	134
9.9. Vergleich von $D_T$ mit $(\eta/\gamma)D_T$ aller betrachteten Systeme. . . . .	135
A.1. Häufigkeitsverteilung der mittels der Monte-Carlo-Simulation erhaltenen $(\partial n/\partial c)_{p,T}$ -Werte. . . . .	145
B.1. Soretcoeffizienten der Halogenbenzol/Alkan- und Bromnaphthalin/Alkan-Mischungen bei $T = 25^\circ$ mit jeweiliger Extrapolationsgerade für $x \rightarrow 0$ . . . . .	148
B.2. Soretcoeffizienten der Methylnaphthalin/Alkan-Mischungen. . . . .	149
B.3. Soretcoeffizienten der Halogenbenzol/Alkan-Mischungen bei $T = 25^\circ\text{C}$ mit jeweiligen Polynom zur Extrapolation $x \rightarrow 1$ . . . . .	152
B.4. Diffusionskoeffizienten und Extrapolationen der Fluorbenzol/Alkan, sowie der Chlorbenzol/Alkan-Mischungen bei $T = 25^\circ\text{C}$ . . . . .	155
B.5. Diffusionskoeffizienten und Extrapolationen der Brombenzol/Alkan-Mischungen, sowie der Bromnaphthalin/Alkan-Mischungen bei $T = 25^\circ\text{C}$ . . . . .	156
B.6. Diffusionskoeffizienten der Methylnaphthalin/Alkan-Mischungen bei $T = 25^\circ$ . . . . .	157
B.7. Diffusionskoeffizienten der Isobutylbenzol/Alkan Mischungen bei $T = 25^\circ\text{C}$ . . . . .	157

B.8. Lineare Extrapolationen der Thermodiffusionskoeffizienten der Halogenbenzol/Alkan- und Bromnaphthalin/Alkan - Mischungen. . . . .	163
B.9. Lineare Extrapolationen der Thermodiffusionskoeffizienten der Methyl-naphthalin/Alkan - , Toluol/Alkan - und Isobutylbenzol/Alkan - Mischungen. . . . .	164
C.1. Darstellung des Moleküls Ethylen. . . . .	169
D.1. Vergleich der berechneten thermischen Expansionskoeffizienten nach der Lorentz-Lorenz- und Looyenga-Gleichung. . . . .	175
D.2. Thermische Expansionskoeffizienten $\gamma$ der Mischungssysteme Fluorbenzol/Alkan, Chlorbenzol/Alkan, Brombenzol/Alkan sowie Bromnaphthalin/Alkan bei $T = 25^\circ\text{C}$ . . . . .	176

# Tabellenverzeichnis

3.1. Liste der verwendeten Substanzen. . . . .	25
4.1. Einfluss der Wellenlängenunterschiede auf den Brechungsindex . . . . .	31
4.2. Matrixparameter der Brechungsindexparametrisierung; Teil 1/2 . . . . .	32
4.3. Matrixparameter der Brechungsindexparametrisierung; Teil 2/2 . . . . .	33
5.1. Molmassen und Lennard-Jones-Parameter der unterschiedlichen Halogenbenzole. . . . .	43
5.2. Vergleich der experimentellen Soretkoeffizienten $S_T$ der HB/HB-Mischungen mit den aus anderen Messungen vorhergesagten Werten. . . . .	57
6.1. Nummerierung der Substanzen zur Beschreibung im Kontext des additiven Modells der Überführungswärmen. . . . .	76
6.2. Parameter der Redlich-Kister Polynome zur Beschreibung des Aktivitätskoeffizienten $\gamma$ . . . . .	77
6.3. Parameter $A_i$ zur Berechnung der Exzessvolumen $V^E$ bei $T = 25^\circ\text{C}$ . . . . .	84
7.1. Thermodiffusionskoeffizienten der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe in Mischung mit den linearen Alkanen bei $T = 25,5^\circ\text{C}$ . . . . .	99
7.2. Mittelwerte von $\eta\bar{D}_T$ der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe im Vergleich zu $\eta D_T^\infty$ . . . . .	100
7.3. Selbstdiffusionskoeffizienten $D_{22}$ der Alkane bei $T = 25^\circ\text{C}$ . . . . .	104
B.1. Parameter zur Beschreibung der Extrapolationsgeraden $S_T(x \rightarrow 0)$ unterschiedlicher Mischungen. . . . .	149
B.2. Parameter der Polynome $S_T(x)$ der Halogenbenzol/Alkan - Mischungen. . . . .	150
B.3. Extrapolierte Werte der Soretkoeffizienten unterschiedlicher Mischungen bei $T = 25^\circ\text{C}$ im Bereich $x \rightarrow 0$ . . . . .	151
B.4. Extrapolierte Soretkoeffizienten $S_T(x = 1)$ der Halogenbenzol/Alkan-Mischungen anhand eines Polynoms 3. Ordnung. . . . .	153
B.5. Geradenparameter zur Beschreibung des Diffusionskoeffizienten an den Rändern des Konzentrationsbereichs $c \rightarrow 0$ und $c \rightarrow 1$ bei $T = 25^\circ\text{C}$ . . . . .	158
B.6. Parameter der Polynome $D(c)$ der Bromnaphthalin/Alkan-Mischungen. . . . .	159
B.7. Geradenparameter zur Beschreibung des Diffusionskoeffizienten der Methylnaphthalin/Alkan-Mischungen. . . . .	159
B.8. Parameter der Polynome $D(c)$ der Isobutylbenzol/Alkan-Mischungen. . . . .	159

B.9. Extrapolierte Diffusionskoeffizienten für den Bereich unendlicher Verdünnung ( $c \rightarrow 0$ ) bei $T = 25\text{ °C}$ . . . . .	160
B.10. Extrapolierte Diffusionskoeffizienten für den Bereich $c \rightarrow 1$ . . . . .	161
B.11. Parameter zur Beschreibung der Extrapolationsgeraden $D_T(c)$ eigener Messungen. . . . .	165
B.12. Parameter zur Beschreibung der Extrapolationsgeraden $D_T(c)$ anhand von Literaturdaten. . . . .	166
B.13. Extrapolierte Thermodiffusionskoeffizienten für den Bereich $c \rightarrow 0$ bei $T = 25\text{ °C}$ . . . . .	167
B.14. Extrapolierte Thermodiffusionskoeffizienten für den Bereich $c \rightarrow 1$ bei $T = 25\text{ °C}$ . . . . .	168



# Abkürzungen und Konventionen

An dieser Stellen werden die häufigsten Abkürzungen und Nomenklaturen dieser Arbeit aufgeführt. Aufgrund von Konventionen und in Anlehnung an die Literatur sind Mehrfachbelegungen einzelner Buchstaben und Symbole unumgänglich. In den einzelnen Kapiteln wird jedoch auf entsprechende Größen eingegangen.

## Abkürzungen

$c$	Konzentration (Massenbruch)
$c_p$	spezifische Wärme bei konstantem Druck
$d$	Gitterperiode des holographischen Gitters
$D$	Diffusionskoeffizient
$D^0$	Diffusionskoeffizient in unendlicher Verdünnung
$D_{th}$	thermische Diffusivität
$D_T$	Thermodiffusionskoeffizient
$D_T^0$	Thermodiffusionskoeffizient in unendlicher Verdünnung
$E$	elektrische Feldstärke
$I$	Intensität
$J_k$	Massen- bzw. Diffusionsfluss der Komponente $k$
$J_q$	Wärmefluss
$k_B$	Boltzmann-Konstante
$m$	Masse
$M$	Molmasse
$n$	Brechungsindex
$N_A$	Avogadro-Konstante
$p$	Druck
$Q_i$	Überführungswärme bzw. Thermophobizität der Komponente $i$
$R$	Gaskonstante, Radius
$R_H$	hydrodynamischer Radius
$S_{hom}, S_{het}$	homodynes bzw. heterodynes Signal
$S_T$	Soretkoeffizient

$S_T^0$	Soretkoeffizient in unendlicher Verdünnung
$S_T^{\text{iso}}$	Isotopenbeitrag zum Soretkoeffizienten
$S_T^{\text{chem}}$	chemischer Beitrag zum Soretkoeffizienten
$t$	Zeit
$T$	Temperatur
$v_T$	thermophoretische Driftgeschwindigkeit
$V$	Volumen
$V^E$	Exzessvolumen
$x$	Konzentration (Molenbruch)
$\gamma$	Aktivitätskoeffizient, thermischer (Volumen-)Expansionskoeffizient
$\zeta_{\text{het}}$	heterodyne Beugungseffizienz
$\eta$	(dynamische) Viskosität
$\theta_B$	Bragg-Winkel
$\kappa$	Wärmeleitfähigkeit
$\lambda$	Wellenlänge
$\lambda_r$	Wellenlänge des Leselasers bei TDFRS
$\lambda_w$	Wellenlänge des Schreiblasers bei TDFRS
$\mu$	chemisches Potential
$\rho$	Dichte
$\sigma$	Entropieerzeugung, Standardabweichung
$\tau$	Diffusionszeitkonstante
$\tau_{\text{th}}$	Zeitkonstante der thermischen Diffusivität
$\Phi$	Phase
$(\partial n / \partial c)_{p,T}$	solutaler Kontrastfaktor
$(\partial n / \partial T)_{p,c}$	thermischer Kontrastfaktor
$1 + \left( \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln x} \right)_{p,T}$	thermodynamischer Faktor
$\eta D_T^\infty$	asymptotischer (universeller) Grenzwert, $\eta D_T^\infty = 0,6 \times 10^{-14} \text{ Pa m}^2 \text{ K}^{-1}$

BrB	Brombenzol
BrN	Bromnaphthalin
ClB	Chlorbenzol
FB	Fluorbenzol
HB	Halogenbenzol
IBB	Isobutylbenzol
MN	Methylnaphthalin
nC <sub>i</sub>	n-Alkan mit <i>i</i> Kohlenstoffen, z.B. nC <sub>6</sub> ≡ Hexan
TDFRS	Thermal Diffusion Forced Rayleigh Scattering
Tol	Toluol

### Konventionen

- In dieser Arbeit werden binäre Mischungen behandelt, wobei Komponente 1 stets die betrachtete Komponente beschreibt, unabhängig von deren Konzentration. Wird daher z.B. vom Soretkoeffizienten einer Fluorbenzol/Hexan-Mischung gesprochen, so ist Fluorbenzol die betrachtete Komponente im Lösungsmittel (Hexan). Auch im Grenzfall  $c_1 \rightarrow 1$  wird Komponente 2 weiterhin als Lösungsmittel bezeichnet.
- Subskripte (1 oder 2) bezeichnen die jeweilige Komponente, so beschreibt beispielsweise  $M_2$  einer Chlorbenzol/Tetradekan-Mischung die Molmasse von Tetradekan (Lösungsmittel bzw. Komponente 2).
- Fette Symbole in Gleichungen beschreiben Vektoren.



# 1. Einleitung

Homogene mehrkomponentige Mischungen weisen infolge eines Temperaturgradienten einen Konzentrationsfluss auf. Dieser Kreuzeffekt zwischen Temperatur und Konzentration wird als *Thermodiffusion* oder *Thermophorese* bezeichnet. Erste dokumentierte Beobachtungen zur Thermodiffusion finden sich in der Arbeit »*Diffusion zwischen ungleich erwärmten Orten gleich zusammengesetzter Lösungen*« von CARL LUDWIG aus dem Jahr 1856 [1]. Hierbei berichtete LUDWIG von einer mit Salzlösung gefüllten Glasröhre deren eines Ende in kochendes Wasser und das andere in schmelzendes Eis getaucht wurde. Anschließend stellte er an den beiden Enden der Röhre unterschiedliche Salzkonzentrationen fest. In der Literatur findet sich keine weitergehende Forschung von LUDWIG oder anderen zeitgenössischen Autoren zu diesem Thema. Der zu dieser Zeit erst zwei Jahre alte CHARLES SORET sollte es sein, der 23 Jahre später, im Jahr 1879 ohne Kenntnis LUDWIG's Arbeit ähnliche Experimente durchführte, unter anderem ebenfalls an Salzlösungen. Auch er fand eine Konzentrationsverschiebung zwischen dem warmen und dem kalten Ende der Mischung. Doch zusätzlich zu seinen Beobachtungen begann SORET auch mit einer mathematischen Beschreibung des Problems. Hierzu wählte er die zu dieser Zeit ungefähr seit 20 Jahren bekannte FICK'sche Diffusionsgleichung und ergänzte diese um einen weiteren Term. Dies war der Grundstein der heute bekannten und verwendeten *erweiterten Diffusionsgleichung* [2, 3].

Der Effekt der Thermodiffusion wird daher häufig entsprechend seinen Entdeckern *Ludwig-Soret-Effekt* oder kurz *Soret-Effekt* genannt. Seit der Entdeckung des Soret-Effekts, konnte dessen Einfluss in vielfältiger Weise beobachtet und auch aktiv genutzt werden. So werden beispielsweise die konvektiven Ströme heißen Materials im Erdinneren durch den Effekt der Thermodiffusion beeinflusst, was zu einer Fraktionierung des Magmas führt [4].

Auch werden Rückschlüsse auf das Klima der Erdgeschichte ermöglicht. Anhand von Eisbohrungen und der im Eis eingeschlossenen Luftblasen kann die Atmosphäre vergangener Zeiten analysiert werden, wobei meist der Methangehalt untersucht wird. Jede Schicht eines solchen Bohrkerns entspricht einer ursprünglichen Schneeschicht die dem damaligen Klima ausgesetzt war. Durch rasche Temperaturänderungen führte der Soret-Effekt zu einer unterschiedlichen Isotopentrennung der Stickstoffatome. Mittels entsprechender Analyse konnten somit die abrupten Klimaänderungen Grönlands vor ungefähr 10 000 Jahren rekonstruiert werden [5].

Wie in viele Bereichen der Forschung gibt es auch in diesem eine Schattenseite, so beispielsweise im zweiten Weltkrieg. Während der Entwicklung der ersten Atombombe

## 1. Einleitung

---

im Rahmen des *Manhattan-Projekts* wurde die Möglichkeit der Isotopentrennung durch Thermodiffusion im großindustriellen Stil verwendet um Uran anzureichern [6].

Heute dagegen gibt es Bestrebungen anderer Art. Proteinbindungen können mittels einer Fluoreszenztechnik in Verbindung mit Thermodiffusion analysiert werden. Diese Technik nennt sich *microscale thermophoresis* (MST) und wird in unterschiedlichsten Bereichen verwendet, wie z.B. bei der Prüfung von Flugzeugtreibstoff auf mikrobielle Kontamination [7] oder auch im medizinischen Sinne zum tieferen Verständnis der Parkinson-Krankheit [8].

Wirtschaftlich interessant ist auch die Forschung im Zusammenhang mit Erdölagreststätten. Rohöl setzt sich aus einer Vielzahl unterschiedlicher Kohlenwasserstoffe zusammen. Sedimentationseffekte führen dazu, dass sich leichtere Komponenten weiter oben und schwerere weiter unten ansammeln. Die Lage dieser Erdölvorkommen im Erdmantel unterliegen jedoch einem steten Temperaturgradienten ( $\approx 0,03 \text{ K m}^{-1}$ ), welcher zu einer veränderten Zusammensetzung in diesen Ölvorkommen führt. In diesem Bereich findet aktive Forschung u.a. im Rahmen des *SCCO-Projekts* (*Soret Coefficient measurements of Crude Oil*) statt [9].

Im Weiteren kann der Soret-Effekt auch zur Entstehung des Lebens auf der Erde beigetragen haben. Bevor die ersten Zellen oder DNS-Stränge vorhanden waren, musste zunächst genügend Material aus der homogenen *Ursuppe* aufkonzentriert werden um die ersten Bausteine des Lebens zu bilden. Hierbei wird angenommen, dass heißes poröses Gestein am Meeresgrund sogenannte *thermophoretische Fallen* darstellte und damit Ausgangspunkt der späteren Entwicklung des Lebens bildete [10, 11, 12].

Es gibt viele weitere Anwendungsmöglichkeiten des Soret-Effekts, wovon nur beispielsweise die Polymerfraktionierung [13] oder thermophoretische Motoren [14] genannt seien.

Auch wenn die beobachtbaren Effekte und bereits realisierten Anwendungen vielfältig sind, so existiert aktuell noch keine vollständige mikroskopische Theorie zur Beschreibung der Thermodiffusion. Daher kann auch der Soretkoeffizient, welcher ein Maß für die Stofftrennung aufgrund des Temperaturgradienten darstellt, weder in seinem Vorzeichen noch seinem Betrag vorhergesagt werden. Für Gase besteht eine kinetische Theorie, welche nach ihren Entwicklern benannt, als CHAPMAN-ENSKOG-Theorie bekannt ist [15]. Für Flüssigkeiten hingegen existiert noch keine entsprechende Theorie, jedoch mikroskopisch-statistische Ansätze wie z.B. von BEARMANN und KIRKWOOD [16] sowie der auf deren Arbeit aufbauende Ansatz von MOROZOV [17]. In der Literatur werden im Allgemeinen die beobachteten Effekte und Experimente in Form phänomenologischer Flussgleichungen beschrieben [18].

Auf dem Weg zu einer geschlossenen Theorie werden viele Daten unterschiedlichster System benötigt. Hierzu etablierten sich im Laufe der Geschichte verschiedene Techniken. Das Trennröhrverfahren nach CLUSIUS [19] bzw. dessen heutiger Vertreter die *Thermogravitationssäule* besteht aus zwei vertikalen Wänden unterschiedlicher Temperatur [20]. Die Flüssigkeit im Inneren wird dadurch zur Konvektion angeregt, welcher

---

zusätzlich der Soret-Effekt überlagert ist. Dies führt zu einer Konzentrationsschichtung in der Säule, wovon an verschiedenen Stellen Probenmaterial entnommen und somit die Stofftrennung untersucht werden kann. Weitere Techniken beruhen auf optischen Experimenten, da der Brechungsindex einer Mischung sensibel auf Temperatur- und Konzentrationsunterschiede reagiert. Entsprechende Methoden hierfür sind z.B. die optische Strahlablenkung *optical beam deflection (OBD)* oder die in dieser Arbeit verwendete Technik der Beugung an holographischen Gittern *thermal diffusion forced rayleigh scattering (TDFRS)* [21, 22]. Zusätzlich gibt es noch weitere Methoden, wie z.B. mittels eines Mach-Zehnder-Interferometers [23] oder Nichtgleichgewichts-Fluktuationen [24].

Erste systematische Experimente wurden anfangs lediglich mit Mischungen aus zwei unterschiedlichen Komponenten (binäre Mischungen) durchgeführt. Aktuell finden sich auch vermehrt Untersuchungen ternärer Mischungen, sowohl in Form von Messungen auf der Erde als auch auf der Internationalen Raumstation ISS. Hier liegt der Fokus auf dem Einfluss der Gravitation beim Soret-Effekt im Vergleich zu Bodenmessungen. Dies wird besonders im Rahmen des *DCMIX-Projekts (Diffusion and thermodiffusion Coefficients Measurements in ternary mIXtures)* untersucht [25].

Trotz der erweiterten Experimente mit drei statt zwei Komponenten, geben auch binäre Mischungen weiterhin Rätsel auf. So ist in der Literatur allgemein bekannt, dass der Thermoeffusionskoeffizient  $D_T$ , auch thermophoretische Mobilität, eines Polymers ab einer gewissen Kettenlänge unabhängig von dessen Molmasse wird [26, 27, 28]. STADELMAIER konnte zeigen, dass für genügend steife Polymere dieses molmassenunabhängige Plateau einzig von der Viskosität  $\eta$  des Lösungsmittels abhängt und einen scheinbar universellen Grenzwert  $\eta D_T = 0,6 \times 10^{-14} \text{ Pa m}^2 \text{ K}^{-1}$  besitzt [29].

Ziel dieser Arbeit ist es diesen Grenzwert näher zu betrachten und Antworten auf die folgenden Fragen zu finden:

- Existiert auch in anderen Systemen außerhalb von Polymerlösungen solch ein gemeinsamer Grenzwert?
- Falls dem so ist, wie steht dieser im Verhältnis zu dem der Polymerlösungen?
- Kann der absolute Zahlenwert des Polymer-Grenzwertes erklärt werden?

Zur Klärung dieser Fragen wurden binäre molekulare Mischungen untersucht deren physikalische Eigenschaft, speziell die Molmasse, definiert und schrittweise variiert werden konnte. Der benötigte Thermoeffusionskoeffizient einer jeden Mischung wurde mittels TDFRS-Experimenten bestimmt. Hierbei erhält man zusätzlich den (Fick'schen) Diffusions-, sowie den Soretkoeffizienten. Durch die große Zahl an Messungen und den daraus resultierenden Daten, eröffneten auch diese Transportkoeffizienten Raum für weitergehende Untersuchungen.

In dieser Arbeit werden in Kapitel 2 zunächst die Grundlagen zur phänomenologischen Beschreibung des Soret-Effekts im Rahmen der Nichtgleichgewichts - Thermodynamik dargelegt. Dem folgt in Kapitel 3 eine Übersicht der verwendeten Messtechniken und Substanzen. Kapitel 4 beschreibt die ersten experimentellen Ergebnisse bzgl. des

Brechungsindex und den optischen Kontrastfaktoren, welche essentiell zur Auswertung der TDFRS-Experimente sind. Anschließend werden die Soretkoeffizienten in den Kapiteln 5 und 6 im Kontext additiver Eigenschaften dieses Transportkoeffizientens diskutiert. Die eigentliche Fragestellung dieser Arbeit wird in Kapitel 7 beantwortet. In Kapitel 8 werden die Tracer-Diffusionskoeffizienten im Rahmen der Stokes-Einstein-Gleichung betrachtet. Abschließend werden in Kapitel 9 weitere interessante Beobachtungen zum Thermodiffusionskoeffizienten, die nicht mehr im Rahmen dieser Arbeit weiter untersucht werden konnten, festgehalten.

Häufig wurden in den unterschiedlichen Kapiteln Werte an den nicht-messbaren Rändern des Konzentrationsbereichs benötigt, welche anhand der gemessenen Datenpunkte extrapoliert wurden. Um nicht unnötig den Lesefluss der einzelnen Abschnitte zu unterbrechen wurden die gesamten Extrapolationen in Abschnitt B des Anhangs zusammengetragen. Weiterhin findet sich im Anhang eine Übersicht zur Bestimmung der Fehler verschiedener Größen (Anhang A), sowie ein kurzer Abriss zur Polymerphysik (Anhang C). Die Bestimmung der in Kapitel 9 benötigten thermischen Expansionskoeffizienten ist in Anhang D aufgeführt. Abschließend finden sich die experimentell bestimmten Daten tabellarisch unter Anhang E dokumentiert.



## 2. Theorie

Dieses Kapitel gibt eine kurze Übersicht über die nötigen Grundlagen zur Beschreibung des Soret-Effekts. Hierzu wird auf die Darstellung irreversibler Flüsse im Rahmen der Nichtgleichgewichts-Thermodynamik eingegangen. Die Darstellung stützt sich im Wesentlichen auf die Bücher von S.R. DE GROOT und P. MAZUR [18, 30, 31, 32], sowie auf die Dissertationen von M. HARTUNG [33] und G. WITTKO [34].

An dieser Stelle wird lediglich der Soret-Effekt allgemein, d.h. die nötigen Flussgleichungen, behandelt, wohingegen auf explizite Theorie bzw. benötigte Gleichungen zu Beginn der jeweiligen Kapitel eingegangen wird.

### 2.1. Physik der irreversiblen Flüsse

Innerhalb der Nichtgleichgewichts-Thermodynamik können irreversible Prozesse anhand von Entropiebilanzgleichungen betrachtet werden [35]. Die Entropieänderung  $dS$  eines Systems, ergibt sich als Summe der Änderung von innerhalb des Systems ( $d_i S$ ), sowie der mit der Umgebung ausgetauschten Entropie ( $d_e S$ ):

$$dS = d_i S + d_e S. \quad (2.1)$$

Ist die Änderung innerhalb des Systems  $d_i S = 0$ , so spricht man von einem reversiblen Prozess, wohingegen bei  $d_i S > 0$  ein irreversibler Prozess vorliegt. Führt man nun die massenspezifische Entropie  $s$  ein,

$$S = \int_V \rho s dV, \quad (2.2)$$

wobei  $\rho$  die Massendichte beschreibt, und betrachtet die Änderung der Entropie von außen als totalen Entropiefluss  $J_{s,\text{tot}}$  pro Flächen- und Zeiteinheit durch die Fläche  $\Omega$ , sowie die innere Entropieänderung durch die Entropieerzeugung  $\sigma$  im Volumen  $V$ , erhält man folgende Gleichungen:

$$\frac{d_e S}{dt} = - \int_{\Omega} J_{s,\text{tot}} d\Omega \quad (2.3)$$

$$\frac{d_i S}{dt} = \int_V \sigma dV. \quad (2.4)$$

Setzt man nun Gleichung (2.2), (2.3) und (2.4) in Gl. (2.1) ein und verwendet den Satz von Gauß, so erhält man:

$$\int_V \left( \frac{\partial \rho s}{\partial t} + \nabla \cdot J_{s,\text{tot}} - \sigma \right) dV = 0. \quad (2.5)$$

Somit folgt, dass der Integrand aus Gl. (2.5) Null sein muss. Verwendet man die Massenerhaltung  $\partial \rho / \partial t = -\nabla \cdot (\rho v)$ , sowie die substantielle Ableitung  $d/dt = \partial/\partial t + v \nabla$ , findet sich folgende Entropiebilanzgleichung:

$$\rho \frac{ds}{dt} = -\nabla \cdot J_s + \sigma, \quad (2.6)$$

wobei  $\sigma \geq 0$  gilt und sich der Entropiefluss  $J_s = J_{s,\text{tot}} - \rho s v$  als Differenz des totalen Entropieflusses und eines konvektiven Terms ergibt [18]. Hierbei bezeichnet  $v$  die Schwerpunktsgeschwindigkeit.

Im Weiteren soll das sich im thermodynamischen Ungleichgewicht befindliche System in einzelne Massenelemente zerlegt werden, die so klein sind, dass sie als annähernd im Gleichgewicht befindlich angesehen werden können. Dennoch müssen sie groß genug sein, so dass die enthaltene Materie weiterhin als kontinuierlich gilt [35]. Damit lässt sich die spezifische Entropie  $s$  als Funktion der inneren Energie  $u$ , des spezifischen Volumens  $v$ , sowie der Massenbrüche  $c_k$  auffassen,  $s = s(u, v, c_k)$ . Dabei beschreibt  $k$  die  $k$ -te Komponente der  $n$ -komponentigen Mischung. Unter der Annahme, dass das Massenelement seiner Schwerpunktsbewegung folgt, lässt sich das totale Differential von  $s$  sowie die zeitliche Ableitung durch die GIBBS-DUHEM-Gleichung beschreiben:

$$T \frac{ds}{dt} = \frac{du}{dt} + p \frac{dv}{dt} - \sum_{k=1}^n \mu_k \frac{dc_k}{dt} \quad (2.7)$$

Hierbei bezeichnet  $p$  den Gleichgewichtsdruck und  $\mu_k$  das spezifische chemische Potential der Komponente  $k$ . Anhand der Gleichungen (bei konstantem Druck und unter Vernachlässigung von externen Kräften):

$$\frac{du}{dt} = \frac{dq}{dt} - p \frac{dv}{dt} \quad (2.8)$$

$$\frac{dq}{dt} = -\rho^{-1} \nabla \cdot J_q \quad (2.9)$$

$$\frac{dc_k}{dt} = -\rho^{-1} \nabla \cdot J_k \quad (2.10)$$

lässt sich Gl. (2.7) umschreiben zu:

$$\rho \frac{ds}{dt} = -\nabla \cdot \left( T^{-1} (J_q - \sum_{k=1}^n \mu_k J_k) \right) - T^{-2} J_q \nabla T - T^{-1} \sum_{k=1}^n J_k T \nabla \left( \frac{\mu_k}{T} \right) \quad (2.11)$$

$J_q$  bezeichnet den Wärmefluss und  $J_k$  den Massen- bzw. Diffusionsfluss der Komponente  $k$ . Aus dem Vergleich von Gl. (2.11) mit (2.6) erkennt man:

$$J_s = T^{-1}(J_q - \sum_{k=1}^n \mu_k J_k) \quad (2.12)$$

$$\sigma = -T^{-2} J_q \nabla T - T^{-1} \sum_{k=1}^n J_k T \nabla \left( \frac{\mu_k}{T} \right) \quad (2.13)$$

Unter Verwendung von  $\mu_k = h_k - Ts_k$ , wobei  $h_k$  und  $s_k$  die partielle spezifische Enthalpie bzw. Entropie der  $k$ -ten Komponente bezeichnen, erhält man:

$$\begin{aligned} T d\left(\frac{\mu_k}{T}\right) &= (d\mu_k)_T + T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_k}{T}\right) dT \\ &= (d\mu_k)_T - \frac{h_k}{T} dT \end{aligned} \quad (2.14)$$

womit sich die Entropieproduktion  $\sigma$  aus Gl. (2.13) schreiben als:

$$\sigma = -T^{-2} J'_q \nabla T - T^{-1} \sum_{k=1}^n J_k \nabla (\mu_k)_T. \quad (2.15)$$

Der Index T bei  $(d\mu_k)_T$  gibt an, dass das Differential bei konstanter Temperatur zu betrachten ist. In Gl. (2.15) wurde der Fluss  $J'_q = J_q - \sum_{k=1}^n h_k J_k$  eingeführt. Die Differenz  $J_q - J'_q$  stellt hierbei den Wärmefluss durch Diffusion und  $J'_q$  somit einen irreversiblen Wärmefluss dar [18].

## 2.2. Die phänomenologischen Gleichungen

Betrachtet man Gl. (2.15), so liegt die Entropieproduktion als Summe zweier Terme der Form *Fluss*  $\times$  *Gradient einer intensiven Zustandsvariable* vor. Diese Größe mit der der Fluss multipliziert wird, bezeichnet man im Rahmen der Nichtgleichgewichtsthermodynamik als *thermodynamische Kraft*  $X$ . Somit kann die Entropieproduktion  $\sigma$  in der allgemeinen Form

$$\sigma = \sum_i J_i X_i \quad (2.16)$$

dargestellt werden. Die Flüsse  $J_i$  irreversibler Phänomene liegen häufig selbst als lineare Funktion einer thermodynamischen Kraft vor. Zwei prominente Vertreter sind beispielsweise die Diffusionsgleichung nach FICK, wonach sich der Diffusionsfluss als lineare Funktion des Konzentrationsgradienten ergibt, und die Wärmeleitungsgleichung

nach FOURIER, die den Wärmestrom als lineare Funktion eines Temperaturgradienten angibt. Verallgemeinert können diese Flüsse durch die *phänomenologischen Gleichungen*

$$J_i = \sum_k L_{ik} X_k. \quad (2.17)$$

beschrieben werden. Die Koeffizienten  $L_{ik}$  werden *phänomenologische Koeffizienten* oder *Onsager-Koeffizienten* genannt. Kombiniert man nun die Gleichungen (2.16) und (2.17) erhält man einen Ausdruck für die Entropieproduktion der quadratisch in den thermodynamischen Kräften vorliegt,  $\sigma = \sum_{i,k} L_{ik} X_i X_k$ . Wegen der Voraussetzung  $\sigma \geq 0$  muss gelten  $L_{ik} + L_{ki} \geq 0$ , sowie  $L_{ii} L_{kk} \geq 1/4 (L_{ik} + L_{ki})^2$  [18]. Nach ONSAGER [36, 37] gilt die Reziprozitätsbeziehung  $L_{ik} = L_{ki}$ , sofern sich das Gesamtsystem nahe dem Gleichgewicht befindet.

### 2.3. Soret- und Dufour-Effekt in binären Mischungen

Im Folgenden wird die Darstellung auf binäre Systeme ( $n = 2$ ) beschränkt, da in dieser Arbeit ausschließlich Mischungen aus zwei Komponenten betrachtet werden. Weiterhin werden die Fluide als isotrop und deren viskose Effekte als vernachlässigbar angenommen. Zudem wird von einem konstanten Druck ausgegangen. Unter Verwendung von  $\sum_k^n J_k = 0$ , d.h. es existieren lediglich  $n - 1$  unabhängige Massenflüsse, sowie der GIBBS-DUHEM-Gleichung (bei konstanten Druck und Temperatur),  $c_1 \delta\mu_1 + c_2 \delta\mu_2 = 0$ , kann die Entropieproduktion  $\sigma$  aus Gl. (2.15) im binären Fall geschrieben werden als:

$$\sigma = -T^{-2} J'_q \nabla T - T^{-1} J_1 c_2^{-1} \nabla(\mu_1)_{p,T} \quad (2.18)$$

Aus einem Vergleich von Gl. (2.18) mit (2.16) und (2.17) und unter Verwendung von

$$\nabla(\mu_1)_{p,T} = \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial c_1} \right)_{p,T,c_2} \nabla c_1 \quad (2.19)$$

erhält man:

$$J'_q = -T^{-2} L_{qq} \nabla T - T^{-1} L_{q1} c_2^{-1} \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial c_1} \right)_{p,T,c_2} \nabla c_1 \quad (2.20)$$

$$J_1 = -T^{-2} L_{1q} \nabla T - T^{-1} L_{11} c_2^{-1} \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial c_1} \right)_{p,T,c_2} \nabla c_1 \quad (2.21)$$

Hier stehen die Koeffizienten  $L_{qq}$  und  $L_{11}$  in Beziehung mit dem reinen Wärme- bzw. Diffusionsfluss. Die anderen beiden Koeffizienten beschreiben Kreuzeffekte:  $L_{1q}$  koppelt einen Konzentrationsfluss an einen Temperaturgradienten, und  $L_{q1}$  einen Wärmefluss an einen Konzentrationsgradienten. Die beiden Effekte werden nach ihren Entdeckern

entsprechend als (*Ludwig*-)Soret- bzw. *Dufour*-Effekt bezeichnet [1, 2, 38]. Führt man die Größen

$$\kappa = \frac{L_{qq}}{T^2} \quad \text{Wärmeleitfähigkeit} \quad (2.22)$$

$$D_F = \frac{L_{q1}}{\rho c_1 c_2 T^2} \quad \text{Dufour-Koeffizient} \quad (2.23)$$

$$D_T = \frac{L_{1q}}{\rho c_1 c_2 T^2} \quad \text{Thermodiffusionskoeffizient} \quad (2.24)$$

$$D = \frac{L_{11}}{\rho c_2 T} \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial c_1} \right)_{p,T,c_2} \quad \text{Diffusionskoeffizient} \quad (2.25)$$

ein, können Gl. (2.20) und (2.21) in folgender Form geschrieben werden:

$$J'_q = -\kappa \nabla T - \rho c_1 \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial c_1} \right)_{p,T,c_2} T D_F \nabla c_1 \quad (2.26)$$

$$J_1 = -\rho c_1 c_2 D_T \nabla T - \rho D \nabla c_1 \quad (2.27)$$

Stellt sich nun ein (quasi-)stationärer Zustand ein, so kommt der Diffusionsfluss zum Erliegen,  $J_1 = 0$ , und man erhält:

$$D \nabla c_1 = -c_1 c_2 D_T \nabla T \quad (2.28)$$

Aus Gl. (2.28) lässt sich das Verhältnis  $D_T/D$  berechnen, welches als *Soret*-Koeffizient  $S_T$  bezeichnet wird. Dieser ist ein Maß für die Stofftrennung auf Grund eines Temperaturgradienten. Ein positiver Soretkoeffizient gibt an, dass sich die betrachtete Komponente der Mischung entgegen dem Temperaturgradienten in Bereiche niedrigerer Temperatur bewegt. Häufig finden sich in der Literatur auch die folgenden Größen:

$$\alpha = \frac{D_T}{D} T \quad \text{Thermodiffusionsfaktor} \quad (2.29)$$

$$k_T = \frac{D_T}{D} T c_1 c_1 \quad \text{Thermodiffusionsverhältnis} \quad (2.30)$$

Abschließend soll noch kurz auf den Dufour-Effekt eingegangen werden. Gemäß *ONSAGER* gilt  $L_{1q} = L_{q1}$ , d.h. vergleicht man Gl. (2.23) und (2.24) so ergibt sich  $D_T = D_F$ . Nach *DE GROOT* [18] lässt sich der durch den Konzentrationsgradienten gebildete Temperaturunterschied wie folgt ausdrücken:

$$\delta T = D_F \frac{\rho}{\kappa} \frac{RT^2}{M_1 - c_1(M_1 - M_2)} \delta c \quad (2.31)$$

$R$  bezeichnet hierbei die universelle Gaskonstante und  $M_i$  die molare Masse der Komponente  $i$ . Typische Werte für eine Flüssigkeit bzw. Flüssigkeitsmischungen sind

## 2. Theorie

---

[39, 40, 41]:  $\rho \sim 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ ,  $\kappa \sim 10^{-1} \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$ ,  $D_T \sim 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Bei den verwendeten Experimenten liegen Temperaturgradienten von  $\nabla T \sim 1 \text{ K m}^{-1}$  vor, was bei einem Soretkoeffizienten der Größenordnung  $10^{-3} \text{ K}^{-1}$  zu einem Konzentrationsunterschied von  $\delta c \approx 10^{-9}$  führt. Anhand der genannten Größen, sowie  $c_1 \sim 10^{-1}$  und  $M_1 \approx M_2 \sim 10^{-1} \text{ kg mol}^{-1}$  erhält man einen Temperaturunterschied durch den Dufour-Effekt nach Gl. (2.31) zu  $|\delta T| \sim 10^{-9} \text{ K}$ , weswegen dieser Effekt im Folgenden vernachlässigt wird.

## 3. Experimentelles

Dieses Kapitel gibt zunächst einen Überblick über die verwendete Messtechnik zur Bestimmung der Transportkoeffizienten und der hierzu nötigen optischen Kontrastfaktoren. Anschließend werden die verwendeten Substanzen sowie deren Eigenschaften aufgeführt. Abschließend wird genauer auf den verwendeten Farbstoff eingegangen.

### 3.1. Thermal Diffusion Forced Rayleigh Scattering

Zu Beginn wird die Technik der *Thermal Diffusion Forced Rayleigh Scattering* (TDFRS) vorgestellt, womit unterschiedliche Transportkoeffizienten einer Flüssigkeitsmischung experimentell bestimmt werden können. Diese etablierte Technik wurde bereits vielfach in der Literatur beschrieben [22, 42, 43, 44, 45], weshalb im Folgenden lediglich auf die wichtigsten Aspekte eingegangen wird. Diese beinhalten das grundlegende Messprinzip, den realisierten Aufbau, sowie die theoretische Beschreibung des Messsignals. Hierbei stützt sich die Darstellung im Wesentlichen auf die Referenzen [22, 44].

#### 3.1.1. Messprinzip

Die Methode TDFRS basiert auf transienten holographischen Gittern. Um diese zu erzeugen werden die Teilstrahlen eines Lasers am Ort der Probe zusammengeführt. Das entstehende Hologramm bildet ein Streifenmuster mit sinusförmigen Profil, welches durch Absorption als Temperaturgitter in die Probe geschrieben wird. Den meisten Proben wird hierzu eine kleine Menge Farbstoff (Quinizarin) hinzugegeben.

Die Temperaturgradienten im Temperaturgitter erzeugen auf Grund des Soret-Effekts eine periodische Modulation der Zusammensetzung in der Probe, was in einem Konzentrationsgitter resultiert. Beides, sowohl Temperatur- als auch Konzentrationsunterschiede beeinflussen den Brechungsindex, was jeweils zu einem Brechungsindexgitter führt. An diesen Gittern kann nun ein zweiter Laser gebeugt werden. Das zeitabhängige gebeugte Licht bzw. die Beugungseffizienz der jeweiligen Gitter erlaubt es die Transportkoeffizienten der betrachteten Probe zu ermitteln. Mittels TDFRS lassen sich die thermische Diffusivität  $D_{th}$  sowie der kollektive (Fick'sche) Diffusionskoeffizient  $D$ , der Soretkoeffizient  $S_T$  und aus deren Produkt der Thermodiffusionskoeffizient  $D_T$  bestimmen.

### 3.1.2. Heterodynes Detektionsverfahren

Die gemessene Intensität  $I$  am Detektor lässt sich wie folgt beschreiben:

$$\begin{aligned} I &= |E_s e^{i\Phi} + E_k|^2 + E_{\text{ink}}^2 \\ &= E_k^2 + E_s^2 + 2E_k E_s \cos(\Phi) + E_{\text{ink}}^2 \end{aligned} \quad (3.1)$$

Der Proportionalitätsfaktor zwischen  $E^2$  und  $I$  ist der Einfachheit halber auf Eins gesetzt. Neben dem elektrischen Feld  $E_s$  des gebeugten Lichts, dem eigentlich erwünschten Signal, enthält  $I$  auch noch einen kohärenten Anteil  $E_k$ , sowie einen inkohärenten Anteil  $E_{\text{ink}}$ . Der Ursprung von  $E_k$  findet sich in der Streuung des Laserlichts an Staubpartikeln und Kratzern auf der Küvette (siehe Abb. 3.1). Der Winkel  $\Phi$  bezeichnet die Phase des Signals relativ zu  $E_k$ . Der inkohärente Anteil ergibt sich durch unterschiedliche Einflüsse wie z.B. Hintergrundlicht oder Detektorrauschen. Die gemessene Intensität in Gl. (3.1) kann in drei Anteile zerlegt werden:

$$(\text{homodyn}) \quad S_{\text{hom}} = E_s^2 \quad (3.2)$$

$$(\text{heterodyn}) \quad S_{\text{het}} = 2E_k E_s \cos(\Phi) \quad (3.3)$$

$$(\text{Hintergrund}) \quad S_H = E_k^2 + E_{\text{ink}}^2 \quad (3.4)$$

In Referenz [46] wurde gezeigt, dass das heterodyne Signal  $S_{\text{het}}$  wesentliche Vorteile bezüglich des Signal-Rausch-Verhältnisses mit sich bringt, weshalb dieses im Folgenden verwendet wird.

Zur Berechnung von  $S_{\text{het}}$  benötigt man zwei Messsignale unterschiedlicher Phase:  $I_\Phi$  und  $I_{\Phi+\pi}$ . Aus deren Summe bzw. Differenz ergibt sich damit:

$$S_{\text{hom}} = \frac{1}{2}(I_\Phi + I_{\Phi+\pi}) - S_H \quad (3.5)$$

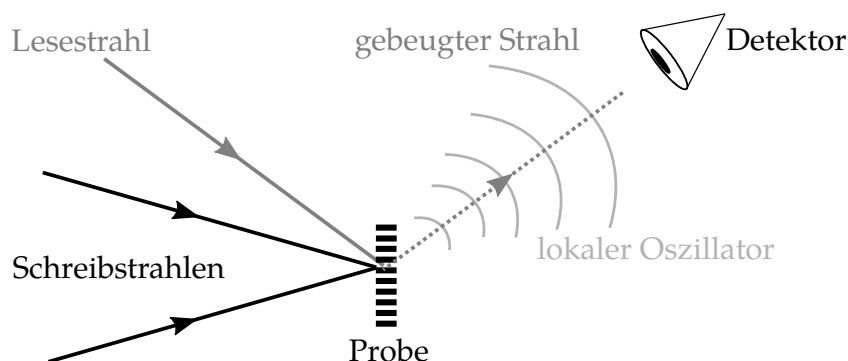
$$S_{\text{het}} = \frac{1}{2}(I_\Phi - I_{\Phi+\pi}) \quad (3.6)$$

Aufgrund der Bragg-Beugung erster Ordnung kann eine Phasenverschiebung des gebeugten Signals um  $\pi$  erzielt werden, wenn das Gitter um  $\pi$  verschoben wird (siehe hierzu auch Abschnitt 3.1.4).

### 3.1.3. Experimenteller Aufbau

Der schematische Aufbau des verwendeten TDFRS-Experiments ist in Abb. 3.2 dargestellt. Alle Komponenten sind auf einem optischen Tisch (*Melles Griot*) befestigt. Dieser ist luftgefedert um somit mögliche Einflüsse durch Erschütterungen und Trittschall zu reduzieren. Grundlage von TDFRS bilden zwei Laser: einer zum Schreiben des holographischen Gitters und einer zum Auslesen des resultierenden Brechungsindexgitters. Nachfolgend werden diese beide Bereiche einzeln besprochen.





**Abbildung 3.1.:** Schema der Detektion bei TDFRS. Die beiden Schreibstrahlen bilden das holographische Gitter am Ort der Probe. An diesem wird das Licht eines weiteren Lasers anderer Wellenlänge (Lesestrahl) gebeugt. Zusätzlich ergibt sich kohärente Streuung durch lokale Oszillatoren wie Staub oder Kratzern auf der Küvette (nach [46]).

### Schreiben des holographischen Gitters

Zur Erzeugung des holographischen Gitters wird ein Laser (*Coherent Verdi V2*, nachfolgend als *Schreiblaser* bezeichnet) mit  $\lambda_w = 532 \text{ nm}$  und variabler Leistung (10 mW-2,2 W) verwendet. Das vom Laser emittierte Licht ist anfangs senkrecht zum Tisch polarisiert und wird über Umlenkspiegel parallel zur Tischoberfläche justiert und anschließend auf einen Strahlteilerwürfel geführt. Hierbei durchläuft es zwei Linsen welche zur Aufweitung des Laserstrahls dienen, damit später die ganze Probe ausgeleuchtet werden kann. Die aufgeteilten Strahlen durchlaufen zwei symmetrische Wege. Die Polarisation des einen Strahls wird mittels eines  $(\lambda/2)$ -Plättchens um  $90^\circ$  gedreht und liegt somit parallel zur Tischoberfläche vor. Anschließend durchläuft der Strahl einen Elektro-Optischen Modulator (*Gesänger LM0202P11mm*, kurz *EOM*). Dieser dient zur erneuten Drehung der Polarisation um  $\pm 90^\circ$ , je nach angelegter Spannung. Somit ist das Licht wieder senkrecht zum Tisch und damit je nach Schaltzustand parallel bzw. antiparallel zum zweiten Teil des aufgespaltenen Laserstrahls polarisiert. Im Experiment lässt sich auf diese Weise das holographische Gitter invertieren. Anschließend wird das Licht über zwei weitere Umlenkspiegel auf ein Prisma geführt.

Der andere Strahl hinter dem Strahlteiler, dessen Polarisation nicht geändert wurde, durchläuft ebenfalls einen EOM, welcher jedoch nicht mit einer Spannungsquelle verbunden ist und entsprechend so justiert wurde, dass er keine Änderung der Polarisation herbeiführt. Verwendet wird er um die optische Weglänge in beiden Teilstrahlen gleich zu halten, gerade auch in Hinblick auf mögliche Temperaturschwankungen im Labor. Hinter dem EOM trifft der Strahl auf einen Spiegel, welcher durch ein Piezoelement in seiner Position verschoben werden kann und im Weiteren als *Piezospiegel* bezeichnet wird. Dieser dient zur aktiven Phasenstabilisation (siehe Abschnitt 3.1.4) sowie zur Phasenverschiebung von  $\pi$  zur heterodynen Detektion (siehe Abschnitt 3.1.2).

Nachfolgend wird das Licht, symmetrisch zum anderen Teilstrahl, ebenfalls über zwei Umlenkspiegel auf ein weiteres Prisma geführt. Die aufgetrennten Teilstrahlen werden über die genannten Prismen am Ort der Probe unter einem Winkel  $\theta$  zusammengeführt. Die zur Erzeugung des Gitters benötigten Bauelemente sowie optischen Komponenten sind gemeinsam auf einem zusätzlichen Breadboard (*Melles Griot*, grauer Bereich in Abb. 3.2) montiert um mögliche Instabilitäten zu umgehen.

Aufgrund der Interferenz bildet sich ein holographisches Gitter mit der Gitterperiode  $d$  bzw. Gitterkonstante  $q$  [47]:

$$q = \frac{2\pi}{d} = \frac{4\pi}{\lambda_w} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (3.7)$$

Die Gitterperiode, d.h. der Abstand der Bereiche hoher und niedriger Lichtintensität lässt sich durch Abbilden des Gitters auf eine Kamera (*Sanyo, VCB-3385P*) samt Skala bestimmen. Hierzu wird vor dem Zusammentreffen der beiden Schreibstrahlen ein Spiegel in den Strahlengang gebracht, welcher so justiert ist, dass der Schnittpunkt der beiden Strahlen den selben Abstand zur Kamera hat wie zum Ort der Probe. Vor Beginn einer Messung wird dieser Spiegel wieder entfernt (in Abb. 3.2 durch den transparenten Spiegel angedeutet). Ein typischer Wert für die Gitterperiode liegt bei  $d \approx 10 \mu\text{m}$ .

#### Detektion der Beugungseffizienz

Zum Auslesen des holographischen Gitters wird ein weiterer Laser verwendet,  $\lambda_r = 632,8 \text{ nm}$  (*JDS Uniphase, 1145P*, Ausgangsleistung 35 mW), dessen Wellenlänge unterschiedlich zu der des Schreiblasers ist und nicht vom Farbstoff absorbiert wird (siehe Abschnitt 3.3.3). Wegen seiner Funktion wird dieser Laser im Folgenden als *Leselaser* bezeichnet. Mit Hilfe von einem Umlenkspiegel und einem Prisma wird das Licht unter dem Bragg-Winkel in die Probe und somit auf das Beugungsgitter geführt. Hinter der Probe wird der gebeugte Strahl in eine Singlemode-Faser (*Schäfter-Kirchhoff, SMC-630-5-NA012-3-APC-0-150*) eingekoppelt und anschließend von einer (Avalanche-)Photodiode (kurz APD, *MicroPhotonDevices, PDM Series*) detektiert. Um hierbei störendes Licht des Schreiblasers zu unterbinden, befindet sich direkt hinter der Probe ein Filter (Langpass mit Grenzwellenlänge von 590 nm), welcher nur für den Leselaser durchlässig ist. Vor dem Einkoppler befindet sich ein Klappspiegel der zur Justage der Faser genutzt werden kann. Da die Intensität des gebeugten Strahles zu gering ist um vom menschlichen Auge wahrgenommen zu werden, kann durch Einfügen des Klappspiegels und einer entsprechend justierten Kamera (*Sanyo, VBC-3512P*) das Signal des gebeugten Strahls gefunden werden.

Die Probe selbst befindet sich in einer Küvette, welche von einem Messingblock positioniert wird. Dieser wird durchgehend von einem Thermostaten (*Julabo, F31-C*, Temperaturkonstanz von  $\pm 0,01 \text{ }^\circ\text{C}$ ) mit Wasser konstanter Temperatur durchspült. Alle Experimente in dieser Arbeit wurden bei  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt.

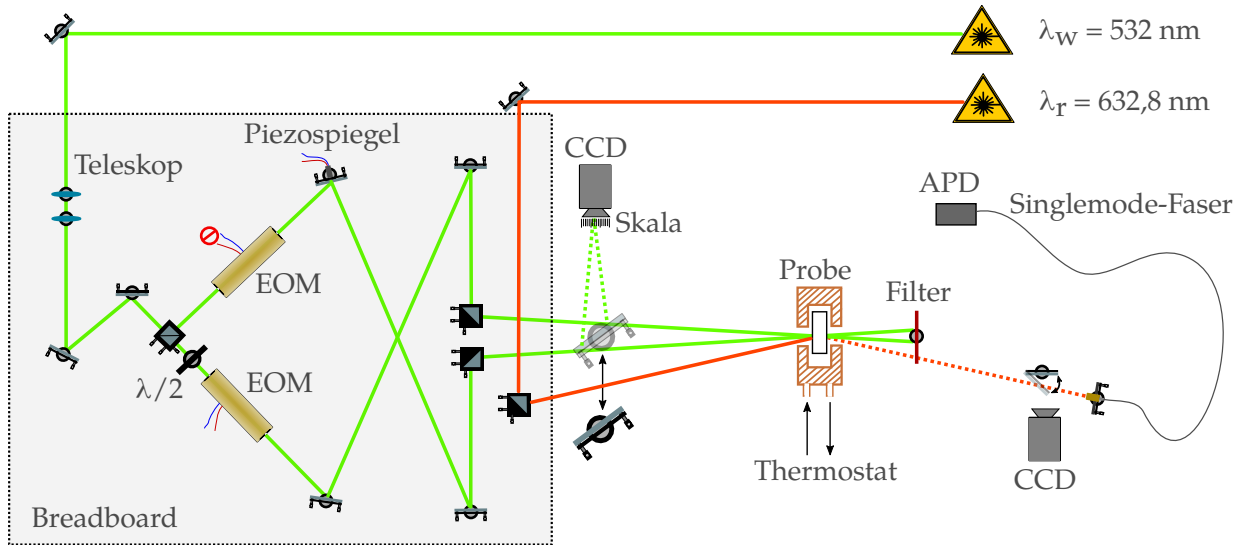


Abbildung 3.2.: Skizze des verwendeten TDFRS-Aufbaus.

### 3.1.4. Aktive Phasenstabilisierung

Bei TDFRS wird das heterodyne Messsignal, wie unter Abschnitt 3.1.2 beschrieben, verwendet. Hierzu ist eine feste Phasenlage zwischen zwei Messungen erforderlich die idealerweise  $\pi$  beträgt. Zudem ergibt sich nach Gl. (3.3) ein maximales heterodynes Signal wenn der gebeugte Strahl und die Referenzwelle keinen Phasenunterschied, also  $\Phi = 0$ , aufweisen. Um diesen Fall zu erhalten, wird der schnelle thermische Anteil des Messsignals genutzt (thermische Zeitkonstante  $\tau_{th} \approx 30 \mu s$ ). Hierbei wird die Spannung am Piezospiegel in kleinen Schritten durchlaufen, so dass  $\Phi$  um  $2\pi$  variiert. Bei jeder Spannung wird die Amplitude des thermischen Signals gemessen und anschließend das Maximum des Signal-Spannungs-Verlaufes ermittelt. Dieser Wert entspricht einer Phasenlage von  $\Phi = 0$ .

### 3.1.5. Beschreibung des Messsignals

Nach Darstellung des Messprinzips folgt nun die Beschreibung des erhaltenen Messsignals. Dies findet sich ausführlich in unterschiedlichsten Veröffentlichungen [22, 44, 45] und wird daher auf die wesentlichen Schritte reduziert.

Ausgangspunkt stellt das holographische Gitter dar, dessen Intensitätsverteilung gegeben ist durch:

$$I(x, t) = I_0 + I_q(t)e^{iqx} \quad (3.8)$$

wobei  $q$  den Betrag des Gittervektors gemäß Gl. (3.7) beschreibt. Da der Probe ein Farbstoff hinzugefügt wurde, kann das holographische Gitter in ein Temperaturgitter

### 3. Experimentelles

---

überführt werden. Dies lässt sich beschreiben durch die um einen Quellterm  $S(x, t)$  erweiterte Wärmeleitungsgleichung, welche im eindimensionalen Fall wie folgt geschrieben werden kann [22]:

$$\frac{\partial}{\partial t} T(x, t) = D_{\text{th}} \frac{\partial^2}{\partial x^2} T(x, t) + S(x, t) \quad (3.9)$$

Hierbei beschreibt  $T(x, t)$  die räumliche und zeitliche Temperaturverteilung,  $\rho$  die Dichte und  $c_p$  die spezifische Wärme bei konstantem Druck.  $D_{\text{th}} = \kappa(\rho c_p)^{-1}$  bezeichnet die *thermische Diffusivität* und  $\kappa$  die Wärmeleitfähigkeit. Der Quellterm  $S(x, t) = \kappa(\rho c_p)^{-1} I(x, t)$  ist durch das absorbierte Licht des holographischen Gitters gegeben. Gl. (3.9) lässt sich durch folgenden Ansatz lösen:

$$T(x, t) = T_0 + T_m(t) + T_q(t)e^{iqx} \quad (3.10)$$

Dabei stellt  $T_0$  die Starttemperatur der Probe dar und  $T_m(t)$  die mittlere Probentemperatur gemäß:

$$T_m(t) = \frac{\kappa}{\rho c_p} I_0 t \quad (3.11)$$

Formal wächst  $T_m$  somit linear mit der Zeit  $t$ , was ein durchgehendes Aufheizen der mittleren Probentemperatur bedeuten würde. Dies wird im realen Experiment jedoch durch Verluste an die Umgebung verhindert. Da das Experiment nur sensitiv auf Temperaturmodulationen mit dem Wellenvektor  $q$  ist, treten diese zusätzlichen Temperaturinhomogenitäten nicht im Signal auf.

$T_q(t)$  beschreibt die Amplitude des Temperaturgitters. Dieses ergibt sich im Rahmen der linearen Antworttheorie bei Anregung durch  $S_q = \kappa(\rho c_p)^{-1} I_q(t)$  und es lässt sich schreiben [22, 44]:

$$T_q(t) = \int_{-\infty}^t dt' S_q(t') e^{-(t-t')/\tau_{\text{th}}} \quad (3.12)$$

mit der thermischen Diffusionszeit:

$$\tau_{\text{th}} = \frac{1}{D_{\text{th}} q^2} \quad (3.13)$$

Das Temperaturgitter bzw. die damit verbundenen lokalen Temperaturgradienten bilden den Ausgangspunkt für den Soret-Effekt und das daraus resultierende Konzentrationsgitter. Die Konzentrationsverteilung innerhalb Probe  $c(x, t)$  lässt sich durch die erweiterte Diffusionsgleichung unter Annahme kleiner Konzentrationsmodulationen wie folgt beschreiben:

$$\frac{\partial}{\partial t} c(x, t) = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} c(x, t) + D_T c_0 (1 - c_0) \frac{\partial^2}{\partial x^2} T(x, t) \quad (3.14)$$

mit Diffusionskoeffizient  $D$  und Thermodiffusionskoeffizient  $D_T$ . Hierbei wurde die Näherung  $c(x, t)[1 - c(x, t)] \approx c_0(1 - c_0)$  verwendet [48]. Gl. (3.14) kann analog zur Temperaturverteilung gelöst werden durch:

$$c(x, t) = c_0 + c_q(t)e^{iqx} \quad (3.15)$$

mit der Gitteramplitude

$$c_q(t) = -q^2 D_T c_0 (1 - c_0) \int_{-\infty}^t dt' T_q(t') e^{-(t-t')/\tau} \quad (3.16)$$

Die Diffusionszeit wird dabei mit  $\tau = (Dq^2)^{-1}$  beschrieben.

Wie bereits in Abschnitt 3.1.1 dargestellt ergibt sich sowohl durch die Temperatur- als auch durch die Konzentrationsmodulation in der Probe jeweils ein entsprechendes Brechungsindexgitter. Der Gesamtbrechungsindex kann in Analogie zu Gl. (3.10) und (3.15) geschrieben werden als [22]:

$$n(x, t) = n_0 + n_q(t)e^{iqx} = n_0 + \left[ \left( \frac{\partial n}{\partial T} \right)_{p,c} T_q(t) + \left( \frac{\partial n}{\partial c} \right)_{p,T} c_q(t) \right] e^{iqx} \quad (3.17)$$

mit der Modulationstiefe  $n_q$ . Die Ableitungen des Brechungsindex nach der Temperatur  $(\partial n / \partial T)_{p,c}$  bei konstanter Konzentration und die Ableitung nach der Konzentration  $(\partial n / \partial c)_{p,T}$  bei konstanter Temperatur und jeweils konstantem Druck, werden als *optische Kontrastfaktoren* bezeichnet. Diese erhält man durch separate Experimente, worauf in den Abschnitten 3.2.1 und 3.2.2 näher eingegangen wird.

Beim Auslesen des Gitters muss zunächst entschieden werden ob es sich um *dünne* oder *dicke* Gitter handelt. Hierzu wird die Größe  $Q = (2\pi s_K \lambda_r) / (d^2 n)$  betrachtet. Im Falle von  $Q \ll 1$  befindet man sich im Bereich dünner und entsprechend bei  $Q \gg 1$  im Bereich dicker Gitter [47]. Die relevanten Größen und deren Werte in dieser Arbeit sind dabei Weglänge  $s_K = 200 \mu\text{m}$ , Lesewellenlänge  $\lambda_r = 632,8 \text{ nm}$ , Gitterperiode  $d \approx 10 \mu\text{m}$  und Brechungsindex  $n \approx 1,5$ . Dies führt zu  $Q \approx 5$  und somit einer Beschreibung von dicken Gittern. In diesem Fall liegt an dem Gitter Bragg-Beugung vor, welche im Rahmen der *coupled wave theory for thick hologram gratings* in Referenz [49] ausführlich dargelegt ist. Hieraus erhält man für die elektrische Feldstärke des gebeugten Strahls  $E_s$ :

$$E_s \propto \sin \left( \frac{\pi n_q(t) s_K}{\lambda_r \cos(\theta_B)} \right) \quad (3.18)$$

mit dem Bragg-Winkel  $\theta_B$ . In [34] wurde die typische Größenordnung für  $n_q$  zu  $10^{-7}$  -  $10^{-8}$  abgeschätzt. Zusammen mit den restlichen Größen im Argument des Sinus in Gl. (3.18) ergibt sich für diesen unter Annahme von  $\cos(\theta_B) \approx 1$  ein Argument der Größenordnung  $10^{-4}$ - $10^{-5}$ , womit  $E_s \propto n_q(t)$  geschrieben werden kann. Die heterodyne

### 3. Experimentelles

---

Beugungseffizienz  $\zeta_{\text{het}}$  ist nach Gl. (3.3) proportional zur elektrischen Feldstärke des gebeugten Lichts und somit:

$$\zeta_{\text{het}} \propto n_q \quad (3.19)$$

Nun wird als Anregung zum Zeitpunkt  $t = 0$  eine ideale Stufe (*Heaviside-Funktion*) angenommen. Damit kann die heterodyne Beugungseffizienz, normiert auf den Plateauwert der Beugungseffizienz des Temperaturgitters  $\zeta_{\text{het,th}}(\infty)$ , geschrieben werden [50]:

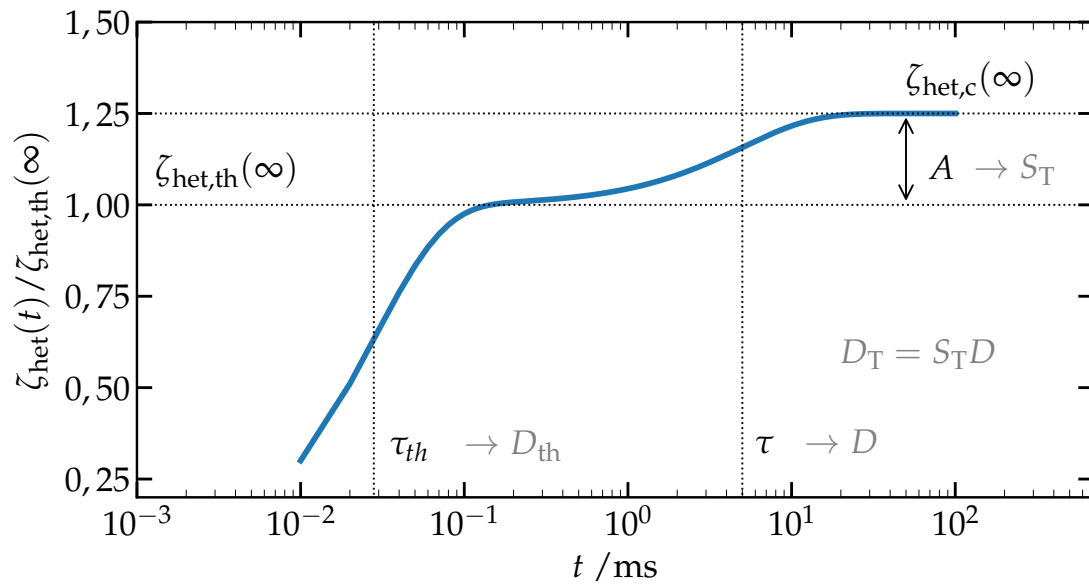
$$\frac{\zeta_{\text{het}}(t)}{\zeta_{\text{het,th}}(\infty)} = 1 - e^{-t/\tau_{\text{th}}} - \frac{A}{\tau - \tau_{\text{th}}} \left[ \tau(1 - e^{-t/\tau}) - \tau_{\text{th}}(1 - e^{-t/\tau_{\text{th}}}) \right] \quad (3.20)$$

$$A = \left( \frac{\partial n}{\partial c} \right)_{p,T} \left( \frac{\partial n}{\partial T} \right)_{p,c}^{-1} S_T c_0 (1 - c_0) \quad (3.21)$$

Dabei wird Gl. (3.20) auch als *Arbeitsgleichung* bezeichnet, da diese direkt an die gemessene Kurve angefitet werden kann. Abb. 3.3 skizziert eine TDFRS-Messkurve, wobei typische Größenordnungen der einzelnen Parameter verwendet wurden<sup>1</sup>. Die horizontalen Linien markieren die beiden Plateau-Werte entsprechend dem thermischen Plateau  $\zeta_{\text{het,th}}(\infty)$  und dem stationären Zustand der Probe  $\zeta_{\text{het,c}}(\infty)$ . Die Differenz der beiden Plateaus entspricht der Größe  $A$  (siehe Gl. (3.21)). Die vertikalen Linien beschreiben die beiden Zeitkonstanten  $\tau_{\text{th}}$  und  $\tau$ . Die Transportkoeffizienten welche aus den jeweiligen Parametern gewonnen werden können wurden an entsprechender Stelle mit eingetragen (graue Schrift in Abb. 3.3). Somit können aus einem TDFRS-Experiment die thermische Diffusivität  $D_{\text{th}}$ , der (kollektive) Diffusionskoeffizient  $D$ , der Soretkoeffizient  $S_T$  und der Thermodiffusionskoeffizient  $D_T = S_T D$  bestimmt werden.

---

<sup>1</sup>Für Abb. 3.3 verwendete Größen:  $\tau = 5 \text{ ms}$ ,  $\tau_{\text{th}} = 2,8 \times 10^{-2} \text{ ms}$ ,  $c_0 = 0,5$ ,  $S_T = 5 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ,  $(\partial n / \partial T)_{p,c} = -5 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  und  $(\partial n / \partial c)_{p,T} = 0,1$ .



**Abbildung 3.3.:** Messkurve eines TDFRS-Experiments nach Gl. (3.20). Die zwei Plateau-Bereiche  $\zeta_{\text{het,th}}(\infty)$  und  $\zeta_{\text{het,c}}(\infty)$  wurden durch horizontale Linien, sowie deren Differenz durch  $A$  markiert. Die vertikalen Linien beschreiben die beiden Zeitkonstanten  $\tau_{\text{th}}$  und  $\tau$ . Zusätzlich wurden die jeweiligen Transportkoeffizienten die aus einem TDFRS-Experiment gewonnen werden können bei den entsprechenden Größen mit eingetragen (grau).

## 3.2. Experimente zur Bestimmung der Kontrastfaktoren

Wie in Abschnitt 3.1.5 gezeigt können anhand eines TDFRS-Experiments ohne Weiteres  $D_{\text{th}}$  sowie  $D$  bestimmt werden. Um aus einem solchen Experiment auch auf den Soret- und somit auf den Thermodiffusionskoeffizienten schließen zu können, werden die Kontrastfaktoren  $(\partial n / \partial T)_{p,c}$  und  $(\partial n / \partial c)_{p,T}$  benötigt (siehe Gl. (3.21)). Im Folgenden wird dargestellt wie sich diese beiden Größen experimentell bestimmen lassen.

### 3.2.1. Der thermische Kontrastfaktor $(\partial n / \partial T)_{p,c}$

Der thermische Kontrastfaktor  $(\partial n / \partial T)_{p,c}$  wird mit Hilfe eines Michelson - Interferometers bestimmt wie in Referenz [51] beschrieben. Der Aufbau hierzu ist in Abb. 3.4 skizziert. Hierbei wird ein Laser ( $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ , *Melles Griot*, 25-LHP-213-230 bzw. *JDS Uniphase*, 1108P, jeweils bei einer Ausgangsleistung von 5 mW) auf eine Küvette geführt welche die zu untersuchende Probe enthält. Aufgrund des geringen Brechungsindexunterschieds zwischen Küvettenmaterial und Probe treten im Wesentlichen Reflexe bei den Übergängen Luft-Küvette und Küvette-Luft auf. Diese beiden reflektierten Strahlen werden über einen Strahlteiler zusammen auf eine Photodiode und dort zur Interferenz gebracht. Da einer der beiden Strahlen durch die Probe läuft ergibt sich ein Gangunterschied  $s$ . Die Phase  $\Phi$  zwischen den beiden Strahlen beträgt:

$$\Phi = \frac{2\pi}{\lambda} s \quad (3.22)$$

Die Küvette befindet sich in einem Messingblock (siehe vergrößerte Darstellung in Abb. 3.4), welcher mit Hilfe eines Thermostaten (*Julabo*, F32, Temperaturkonstanz von  $\pm 0,01 \text{ }^\circ\text{C}$ ) geregelt die Temperatur ändern kann. Diese wird anhand eines Temperatursensors (Pt100, ausgelesen von einem Digitalmultimeter *Keithley* 2700) nahe der Küvette gemessen.

Beim Durchfahren einer Temperaturreihe (Messbereich  $T = 15 \text{ }^\circ\text{C} - 30 \text{ }^\circ\text{C}$  bei  $3 \text{ K h}^{-1}$ ) ergibt sich eine Änderung des Brechungsindex und somit der optischen Weglänge. Der damit kontinuierlich geänderte Gangunterschied führt zum ständigen Wechsel zwischen konstruktiver und destruktiver Interferenz an der Photodiode und somit zu einem temperaturabhängigen Interferogramm wie in Abb. 3.4 angedeutet.

Der Strahl, welcher am hinteren Ende der Küvette reflektiert wird, durchläuft zusätzlich zur Probe auch zwei Küvettenfenster. Daher ergibt sich ein Gesamtgangunterschied  $s = 4n_w l_w + 2n_l s$  und somit eine Phase von:

$$\Phi = \frac{2\pi}{\lambda} (4n_w l_w + 2n_l s) \quad (3.23)$$



Bildet man nun die Ableitung nach der Temperatur, so erhält man einen Ausdruck für den gesuchten Kontrastfaktor:

$$\left(\frac{\partial n}{\partial T}\right)_{p,c} = \frac{\lambda}{4\pi l_s} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_{p,c} - \frac{2}{l_s} \left[ \frac{n}{2} \left(\frac{\partial l_s}{\partial T}\right)_{p,c} + l_w \left(\frac{\partial n_w}{\partial T}\right)_{p,c} + n_w \left(\frac{\partial l_w}{\partial T}\right)_{p,c} \right] \quad (3.24)$$

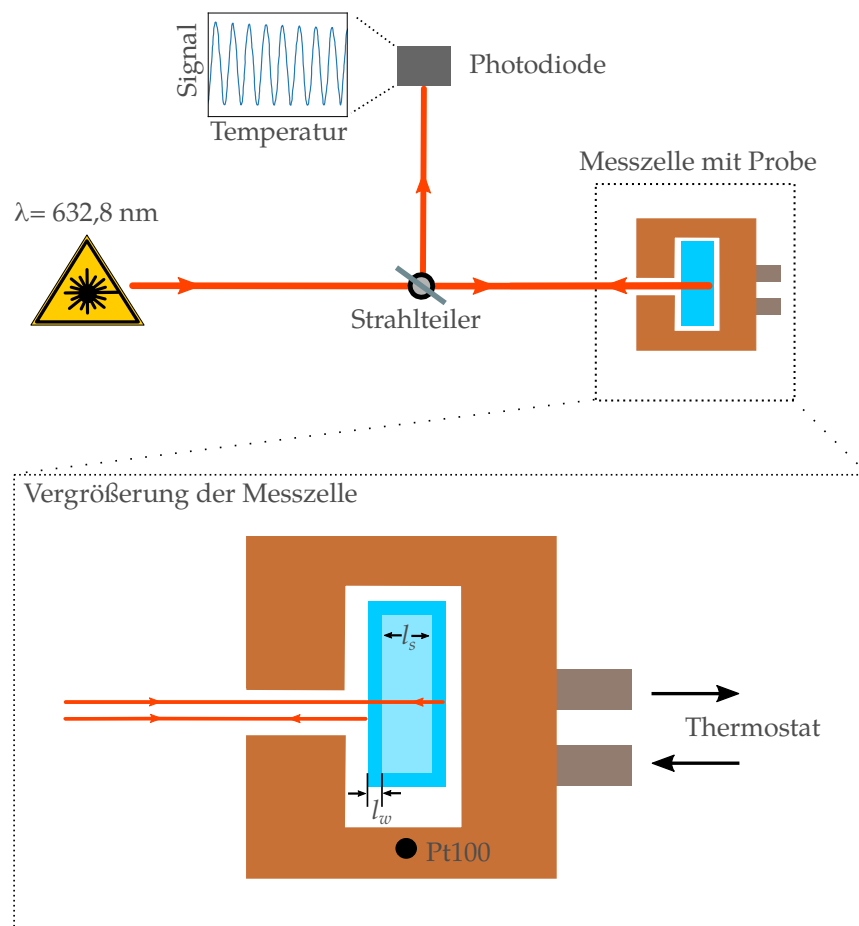
wobei  $l_w$  und  $n_w$  die Weglänge durch das Küvettenfenster und dessen Brechungsindex bezeichnen. Der Brechungsindex der Probe und der zugehörige Weg durch die Probe werden durch  $n$  und  $l_s$  beschrieben.

Die Terme in der eckigen Klammer von Gl. (3.24) können als Korrekturterme betrachtet werden, wobei  $(\partial l_s / \partial T)_{p,c}$  und  $(\partial l_w / \partial T)_{p,c}$  die temperaturabhängigen Änderungen der Küvettegeometrie und  $(\partial n_w / \partial T)_{p,c}$  die Temperaturabhängigkeit des Brechungsindex der Küvettenfenster beschreiben. Diese Daten sind vom Hersteller gegeben und die berechneten Korrekturen tragen typischerweise weniger als 1% zum Gesamtwert des berechneten Kontrastfaktors bei, werden jedoch in der Auswertung mit berücksichtigt.

Anhand des aus der Messung erhaltenen Interferogramms kann die Phase bestimmt werden. Da der Phasenunterschied zwischen zwei gleichartigen Extrema, Maxima oder Minima, jeweils  $2\pi$  beträgt, kann die gesamte Phase durch Zählen und Aufsummieren dieser Punkte bestimmt werden. Somit erhält man einen Verlauf für  $\Phi(T)$ , welcher durch ein kubisches Polynom approximiert werden kann. Den Kontrastfaktor  $(\partial n / \partial T)_{p,c}$  erhält man somit nach Gl. (3.24) in der Form:

$$\left(\frac{\partial n}{\partial T}\right)_{p,c} = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 \quad (3.25)$$

Für jede Probe wurde die Temperaturrampe mehrfach durchlaufen. Hierbei wurde stets bei  $T = 15^\circ\text{C}$  gestartet und mit einer Heizrate von  $3\text{ K h}^{-1}$  bis zu  $T = 30^\circ\text{C}$  und im Anschluss entsprechend mit  $-3\text{ K h}^{-1}$  wieder bis zu  $T = 15^\circ\text{C}$  gemessen. Dieser Zyklus wurde mindestens einmal wiederholt. Da der in Abb. 3.4 gezeigte Aufbau mehrfach vorhanden ist, wurden auch stets zwei Küvetten mit der selben Probe parallel gemessen um somit mögliche Einflüsse eines fehlerhaften Aufbaus auszuschließen. Die experimentell bestimmten Werte für den thermischen Kontrastfaktor finden sich abgebildet in Kapitel 4 und tabellarisch unter Anhang E.



**Abbildung 3.4.:** Aufbauskitze zur Messung des thermischen Kontrastfaktors  $(\partial n / \partial T)_{p,c}$ . Im unteren Bereich der Skizze befindet sich eine vergrößerte Darstellung der Messzelle. Hierbei wurden zur Verdeutlichung die beiden Strahlen die am vorderen bzw. hinteren Küvettenrand reflektiert werden einzeln eingezeichnet. Die Dicke der Küvettenwand wird durch  $l_w$  und die Länge innerhalb der Küvette durch  $l_s$  beschrieben. Der Kurvenverlauf neben der Photodiode symbolisiert das erhaltene Interferogramm in Abhängigkeit der Temperatur.

### 3.2.2. Der solutale Kontrastfaktor $(\partial n / \partial c)_{p,T}$

Zur Bestimmung des solutalen Kontrastfaktors  $(\partial n / \partial c)_{p,T}$  wird mittels zweier kommerzieller Abbe-Refraktometer (*Anton Paar, Abbemat WR-MW & Abbemat WR*, Genauigkeit des Brechungsindex von  $\pm 4 \times 10^{-5}$  [52]) der Brechungsindex bei verschiedenen Konzentrationen gemessen. Hierbei standen die Wellenlängen  $\lambda = [404,90 \text{ nm}, 437,00 \text{ nm}, 487,70 \text{ nm}, 532,30 \text{ nm}, 589,30 \text{ nm}, 632,60 \text{ nm}, 684,40 \text{ nm}]$  zur Verfügung. Da das Gerät bei einer Temperatur von  $T = 20^\circ\text{C}$  kalibriert ist, wurde auch bei dieser Temperatur gemessen.

Der Leselaser bei TDFRS besitzt die Wellenlänge  $\lambda_r = 632,8 \text{ nm}$ , somit wird nur der Kontrastfaktor für diese Wellenlänge benötigt. Daher wurden die Brechungsindizes bei  $\lambda = 632,6 \text{ nm}$  betrachtet. Der Unterschied zu  $\lambda_r$  ist nur gering ( $0,2 \text{ nm}$ ) und kann vernachlässigt werden (siehe Kapitel 4). Um den gemessenen Brechungsindex der Temperatur des TDFRS-Experiments ( $T = 25^\circ\text{C}$ ) anzupassen, müssen die gemessenen Werte  $n_{20^\circ\text{C}}$  umgerechnet werden zu  $n_{25^\circ\text{C}}$ . Dies geschieht mit Hilfe des thermischen Kontrastfaktors aus Abschnitt 3.2.1 und Gl. (3.25) gemäß:

$$n_{25^\circ\text{C}} = \int_{20^\circ\text{C}}^{25^\circ\text{C}} \left( \frac{\partial n}{\partial T} \right)_{p,c} dT + n_{20^\circ\text{C}} \quad (3.26)$$

Eine Parametrisierung der Brechungsindizes  $n(c, T)$  mit Referenztemperatur  $T = 25^\circ\text{C}$  findet sich in Kapitel 4.

Nun kann an den Verlauf  $n_{25^\circ\text{C}}(c)$  ein Polynom angefitet werden, dessen Ableitung den solutalen Kontrastfaktor darstellt. In dieser Arbeit wurde hierfür stets ein Polynom dritter Ordnung gewählt.

## 3.3. Proben

Dieser Abschnitt beschreibt die verwendeten Proben. Beginnend mit einer kurzen Darstellung der Probenpräparation werden nachfolgend die untersuchten Substanzen und deren physikalische Größen aufgeführt. Abschließend wird näher auf die Eigenschaften des verwendeten Farbstoffs eingegangen.

### 3.3.1. Präparation

Alle Reinsubstanzen<sup>2</sup> lagen in Form von Flüssigkeiten vor. Die Mischungen wurden in einem Schraubdeckelglas auf einer Präzisionswaage (*Sartorius, BP211D*, Genauigkeit  $1 \text{ mg}$  [53]) hergestellt, wobei die Einwaagen der Masse von Komponente 1  $m_1$

<sup>2</sup>mit Ausnahme des Farbstoffs

und der gesamten Mischung  $m_G = m_1 + m_2$  die Konzentration (Massenbruch) ergeben gemäß:

$$c = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \quad (3.27)$$

Damit die Probe später auch bei  $\lambda_w$  des TDFRS-Schreiblasers Licht absorbiert, wird eine kleine Menge des Farbstoffs Quinizarin ( $c_{Qu} < 0,1\%$ ) hinzugegeben. Diese Substanz verhält sich bei den Experimenten weitestgehend inert (siehe Abschnitt 3.3.3).

Um mit exakt der selben Mischung sowohl die Transportkoeffizienten, als auch alle Kontrastfaktoren messen zu können, wurde eine entsprechende Menge an Probe (typischerweise  $m_G \approx 1,5\text{ g}$ ) hergestellt und anschließend die Küvetten für die TDFRS- und  $(\partial n / \partial T)_{p,c}$ -Messungen befüllt. Dabei wurde nach Herstellen bzw. beim Abfüllen der Probe in die Küvetten der Brechungsindex gemessen. Dies bietet sich aus zweierlei Gründen an dieser Stelle an, da man diesen Wert für den solutalen Kontrastfaktor (vgl. Abschnitt 3.2.2) benötigt und bei erneuter Messung des Brechungsindex nach Beendigung einer TDFRS- oder  $(\partial n / \partial T)_{p,c}$ -Messung die Möglichkeit besteht etwaige Konzentrationsunterschiede durch eine undichte Küvette etc. festzustellen. Aus dem selben Grund wurden zusätzlich die verwendeten Küvetten auch vor und nach jedem Experiment gewogen.

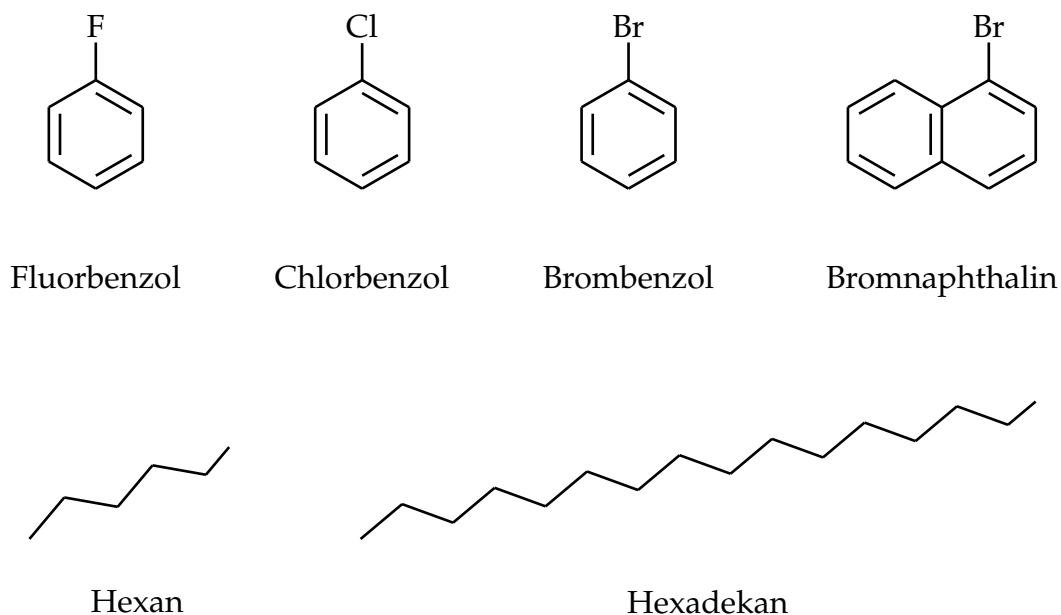
#### 3.3.2. Verwendete Substanzen

Wie bereits in der Einleitung erwähnt ist es Ziel dieser Arbeit den asymptotischen Grenzwert des Thermodiffusionskoeffizienten näher zu untersuchen. Hierzu wurden als Lösungsmittel Moleküle aus der homologen Reihe der linearen Alkane (auch als *n-Alkane* bezeichnet) gewählt. Diese umfassen Hexan ( $nC_6$ ), Heptan ( $nC_7$ ), Oktan ( $nC_8$ ), Dekan ( $nC_{10}$ ), Dodekan ( $nC_{12}$ ), Tetradekan ( $nC_{14}$ ) und Hexadekan ( $nC_{16}$ ). Die Wahl fiel auf diese Substanzen, da dadurch Experimente mit schrittweiser Änderung der Molmasse des Lösungsmittels ermöglicht wurden, jedoch die weiteren Stoffeigenschaften für die Mischung weitestgehend unverändert bleiben. Als Mischungspartner wurden aus den selben Gründen die Halogenbenzole Fluorbenzol (FB), Chlorbenzol (ClB) und Brombenzol (BrB) gewählt. Ergänzend wurden auch Experimente mit Bromnaphthalin (BrN) in Mischung mit den Alkanen durchgeführt, da diese Substanz wegen seiner hohen molaren Masse und guter Vergleichbarkeit zu Literaturdaten ein interessantes System darstellt.

Die Strukturformeln der unterschiedlichen Substanzen sind in Abb. 3.5 dargestellt. Details zu den verwendeten Stoffen (Hersteller, Reinheit, etc.) sind in Tabelle 3.1 aufgeführt. Häufig verwendete Größen in dieser Arbeit, wie Molmasse  $M$  und Viskosität  $\eta$  der Reinsubstanzen, finden sich ebenfalls in Tabelle 3.1.

**Tabelle 3.1.:** Liste der verwendeten Substanzen mit Summenformel, Angabe der Reinheit, sowie der Charge (Lot) und der Nummer gemäß des *Chemical Abstract Service* (CAS) zur eindeutigen Identifikation. Alle Substanzen wurden von *Sigma-Aldrich* bezogen. Ebenfalls sind Molmasse  $M$  und Viskosität  $\eta$  (bei  $T = 25^\circ\text{C}$ ) der meisten Substanzen angegeben. Die Daten der Alkane wurden Referenz [54] entnommen. Im Falle der Halogenbenzole stammen die Molmassen aus [55] und die Viskositäten aus [56]. Daten für Bromnaphthalin finden sich in [57] (Molmasse) und [58] (Viskosität).

Substanz		Reinheit /%	Lot	CAS	$M$ /g mol <sup>-1</sup>	$\eta$ /mPa s
Fluorbenzol	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> F	99	WXBC3532V	462-06-6	96,10	0,550
Chlorbenzol	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	99.8	STBH1209	108-90-7	112,56	0,753
Brombenzol	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Br	≥99.5	BCBT5468	108-86-1	157,01	1,074
Bromnaphthalin	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> Br	≥95	0001447422	90-11-9	207,07	4,52
n-Hexan	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	≥99	K49455367737	110-54-3	86,18	0,300
n-Heptan	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	99	STBH1958	142-82-5	100,20	0,387
n-Oktan	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	≥99	S7362710750	111-65-9	114,23	0,508
n-Dekan	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	≥99	S7384905736	124-18-5	142,28	0,838
n-Dodekan	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	≥99	S7399423801	112-40-3	170,34	1,383
n-Tetradekan	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	≥99	BCBT8186	629-59-4	198,39	2,128
n-Hexadekan	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	≥99	SHBJ3997	544-76-3	226,44	3,032
Quinizarin	C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	≥98	BCBN5231V	81-64-1	–	–



**Abbildung 3.5.:** Verwendete Reinsubstanzen der betrachteten Mischungen. Die unterschiedlichen Alkane sind hier nur durch das kürzeste (Hexan) und das längste (Hexadekan) repräsentiert.

#### 3.3.3. Der Farbstoff Quinizarin

Wie bereits in Abschnitt 3.1 erwähnt wird bei TDFRS der Farbstoff Quinizarin (1,4-Dihydroxyantraquinon) zugegeben, der bei der Wellenlänge der Schreiblasers absorbiert, nicht aber bei der des Leselasers. Abb. 3.6 (a) zeigt die Absorptionsspektren (normiert auf das Absorptionsmaximum) der Reinsubstanzen jeweils in Mischung mit Quinizarin. Die Spektren wurden mit einem kommerziellen Spektrometer (*PerkinElmer, Lambda 25*, Genauigkeit der Wellenlänge  $\pm 0,3$  nm [59]) gemessen.

In allen Fällen erkennt man, dass bei der Wellenlänge des Leselasers  $\lambda_r = 632,8$  nm nahezu keine Absorption<sup>3</sup> stattfindet und diese im Falle des Schreiblasers  $\lambda_w = 532$  nm jedoch einen endlichen Wert aufweist. Die beiden Wellenlängen  $\lambda_r$  und  $\lambda_w$  wurden in Abb. 3.6 (a) durch vertikale Linien markiert.

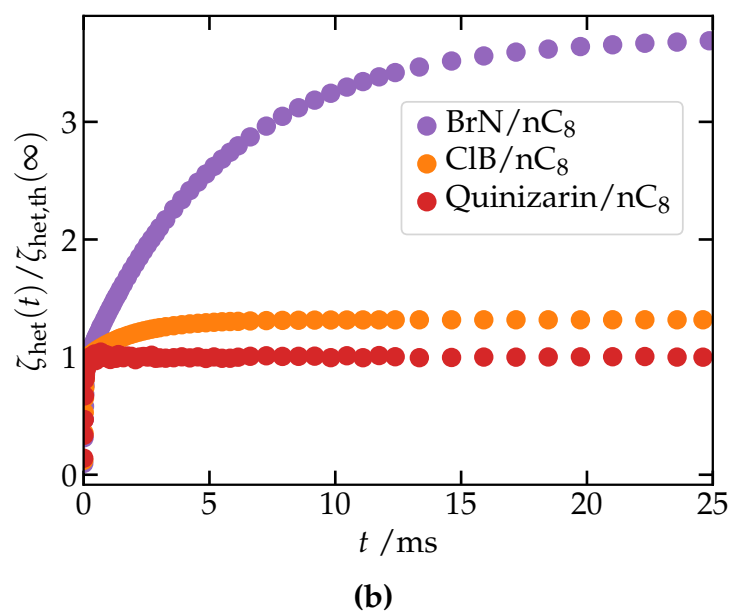
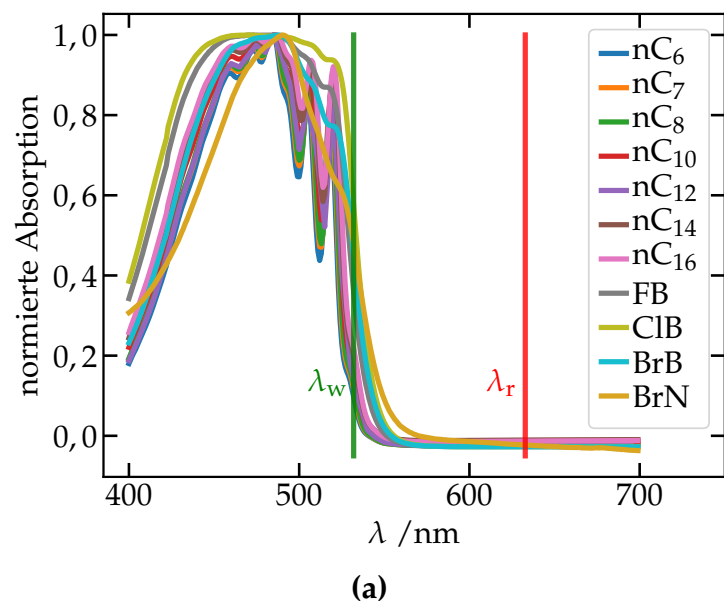
Der Farbstoff wird im Experiment als inert angenommen, d.h. er liefert keinen Beitrag zum Messsignal. Dies wurde anhand von reinen Quinizarin/Lösungsmittel-Mischungen verifiziert. Hierzu zeigt Abb. 3.6 (b) das Messergebnis einer Mischung von Quinizarin in Oktan. Man erkennt einen deutlichen Anstieg des Signals für kurze Zeiten, welcher die Entwicklung des Temperaturgitters wiedergibt. Danach verläuft die Kurve flach ohne ein weiteres Ansteigen oder Abfallen, es zeigt sich also kein messbares

---

<sup>3</sup>Im Messprozess wird jeweils die Küvette leer vermessen, was als Referenzspektrum dient. Dieses wird vom Spektrum der befüllten Küvette abgezogen. Auf Grund von möglichen Verunreinigungen oder nicht identischer Küvettenposition im Vergleich zur Referenzmessung kann es hierdurch in Bereichen niedriger Absorption zu negativen Werten führen.

Konzentrationsgitter. Zum Vergleich wurden zwei weitere Messungen in Abb. 3.6 (b) mit eingezeichnet (Chlorbenzol/Oktan und Bromnaphthalin/Oktan), welche unterschiedlich große Soretkoeffizienten und damit (bei vergleichbaren Kontrastfaktoren) unterschiedliche Konzentrationsamplituden aufweisen.

Somit erfüllt Quinizarin optimale Bedingungen um für TDFRS-Experimente genutzt zu werden.



**Abbildung 3.6.:** (a) Absorptionsspektren der verwendeten Substanzen aus Tab. 3.1 in Mischung mit Quinizarin. Die Wellenlängen des Schreiblasers ( $\lambda_w = 532 \text{ nm}$ ) und die des Leselasers ( $\lambda_r = 632,8 \text{ nm}$ ) wurden durch vertikale Linien markiert.

(b) TDFRS-Messkurve einer reinen Quinizarin/Oktan-Mischung (rot) im Vergleich zu Mischungen von Chlorbenzol/Oktan (orange) und Bromnaphthalin/Oktan (violett).



## 4. Kontrastfaktoren

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse zur Bestimmung des Brechungsindex  $n$  und dessen Ableitungen, die Kontrastfaktoren  $(\partial n / \partial T)_{p,c}$  und  $(\partial n / \partial c)_{p,T}$ , dargestellt. Die Messverfahren hierzu wurden bereits in Abschnitt 3.2 vorgestellt. Die optischen Kontrastfaktoren stellen wesentliche Größen zur Auswertung der TDFRS-Experimente dar, da sie die Transformation zwischen dem Brechungsindexraum, in welchem die Daten gemessen werden, und dem Konzentrationsraum, worin der Soret-Effekt beschrieben wird, bilden.

### 4.1. Parametrisierung $n(c, T)$

Der Brechungsindex wurde, wie in Abschnitt 3.2.2 beschrieben, konzentrationsabhängig bei  $T = 20^\circ\text{C}$  gemessen und  $n_{25^\circ\text{C}}$  mittels  $(\partial n / \partial T)_{p,c}$  berechnet. An diese Daten wurde anschließend ein Polynom dritter Ordnung angepasst um aus dessen Ableitung  $(\partial n / \partial c)_{p,T}$  zu erhalten.  $(\partial n / \partial T)_{p,c}$  erhält man, wie in Abschnitt 3.2.1 vorgestellt, in der Form:

$$(\partial n / \partial T)_{p,c} = b_0 + b_1 T + b_2 T^2.$$

Diese Parameter  $b_i$  ( $i \in \{1, 2, 3\}$ ) erhält man für jede Konzentration in jedem gemessenen System Halogenbenzol/Alkan bzw. Bromnaphthalin/Alkan. Trägt man nun  $b_i$  gegen die Konzentration innerhalb eines Komponentenpaares auf, z.B. Fluorbenzol/Hexan, und passt ein Polynom dritter Ordnung an, so erhält man  $b_i$  für alle Systeme konzentrationsabhängig:

$$b_0 \rightarrow b_0(c)$$

$$b_1 \rightarrow b_1(c)$$

$$b_2 \rightarrow b_2(c).$$

Hiermit lässt sich nun  $n(c, T)$  in folgender Form parametrisieren:

$$n(c, T) = (1 \quad \vartheta \quad \vartheta^2 \quad \vartheta^3) \underline{\underline{A}} \begin{pmatrix} 1 \\ c \\ c^2 \\ c^3 \end{pmatrix} \quad (4.1)$$

$$= (1 \quad \vartheta \quad \vartheta^2 \quad \vartheta^3) \begin{pmatrix} a_{00} & a_{01} & a_{02} & a_{03} \\ a_{10} & a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{20} & a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{30} & a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ c \\ c^2 \\ c^3 \end{pmatrix}, \quad (4.2)$$

mit  $\vartheta = T - T_0$ ,  $T_0 = 25^\circ\text{C}$ . Damit ergeben sich die Kontrastfaktoren zu:

$$\left( \frac{\partial n}{\partial c} \right)_{p,T} = (1 \quad \vartheta \quad \vartheta^2 \quad \vartheta^3) \begin{pmatrix} a_{01} & a_{02} & a_{03} \\ a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 2c \\ 3c^2 \end{pmatrix} \quad (4.3)$$

$$\left( \frac{\partial n}{\partial T} \right)_{p,c} = (1 \quad 2\vartheta \quad 3\vartheta^2) \begin{pmatrix} a_{10} & a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{20} & a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{30} & a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ c \\ c^2 \\ c^3 \end{pmatrix} \quad (4.4)$$

Die Parameter in Matrix  $\underline{\underline{A}}$  finden sich in den Tabellen 4.2 und 4.3. Aufgrund der Menge an Parametern, konnten diese nicht in einer gemeinsamen Tabelle dargestellt werden. Tab. 4.2 beinhaltet die ersten beiden Zeilen ( $a_{00}$ - $a_{13}$ ) von  $\underline{\underline{A}}$  und Tab. 4.3 Zeile 3 und 4 ( $a_{20}$ - $a_{33}$ ). Die angegebenen Werte gelten im Temperaturbereich  $T \in [16^\circ\text{C}, 29^\circ\text{C}]$  für die Lichtwellenlänge  $\lambda \approx 633\text{ nm}$ . Man beachte, dass der Brechungsindex bei  $\lambda = 632,6\text{ nm}$  und  $(\partial n / \partial T)_{p,c}$  bei  $\lambda = 632,8\text{ nm}$  bestimmt wurde. Dieses Differenz von  $\Delta\lambda = 0,2\text{ nm}$  wurde auf Grund der geringen Dispersion in diesem Wellenlängenbereich vernachlässigt. Um diese Annahme zu rechtfertigen wurde die SELLMIEIER-Gleichung,

$$n^2 = 1 + \sum_{j=1}^k \frac{A_j \lambda^2}{\lambda^2 - B_j^2}, \quad (4.5)$$

welche die Dispersion des Brechungsindex beschreibt an die Daten (mit  $k = 3$ ) angepasst [60, 61].  $A_j$  und  $B_j$  stellen hierbei stoffspezifische Parameter dar. Anhand von Gl. (4.5) kann der Unterschied im Brechungsindex  $\Delta n(\Delta\lambda)$  abgeschätzt werden. Für alle verwendeten Systeme liegt der Unterschied der Brechungsindizes im Bereich  $10^{-5}$  (siehe Tab. 4.1), was verglichen mit der Genauigkeit der Brechungsindexmessung ( $\pm 4 \times 10^{-5}$ ) kleiner oder gleich dieser ist und somit vernachlässigt werden kann.

Substanz	$\Delta n / 10^{-6}$
Hexan	5,32
Hexadekan	6,27
Fluorbenzol	6,24
Chlorbenzol	13,5
Brombenzol	15,2
Bromnaphthalin	24,8

**Tabelle 4.1:** Differenzen  $\Delta n$  durch unterschiedliche Wellenlängen für Brechungsindex- und Kontrastfaktormessung,  $\Delta n = n(\lambda = 632,6 \text{ nm}) - n(\lambda = 632,8 \text{ nm})$ .

## 4.2. Brechungsindex

Die Abbildungen 4.1 und 4.2 zeigen alle Brechungsindexwerte  $n_{25^\circ\text{C}}$ , sowie die berechneten Kurven anhand der Parametrisierung aus Gl. (4.2). Dabei wurde jeweils Komponente 1 (FB, ClB, BrB oder BrN) in allen Lösungsmitteln (Alkane) gemeinsam dargestellt und zur Verdeutlichung an dem jeweiligen Konzentrationsrand die korrespondierende Substanz notiert. Die eingezeichneten Fehler wurden gemäß Abschnitt A.2 bestimmt, unterschreiten jedoch die Symbolgröße.

Die Brechungsindizes der Halogenbenzole, sowie von Bromnaphthalin sind stets größer als die der Alkane und sind entsprechend den Molmassen aufgereiht:  $n(\text{BrN}) > n(\text{BrB}) > n(\text{ClB}) > n(\text{FB})$ . Besonders Bromnaphthalin zeigt mit  $n \approx 1,65$  einen besonders hohen Wert, weshalb diese Substanz auch häufig für Immersionsmikroskopie genutzt wird [62].

Die Alkane weisen eine deutliche Abhängigkeit des Brechungsindex von deren Kettenlänge auf. Abb. 4.3 zeigt diese Werte gegen die molare Masse der Alkane aufgetragen. Hierbei ergibt sich ein gekrümmter Verlauf  $n(M)$ , wobei zwischen den kürzeren Alkanen ein deutlich steilerer Anstieg des Brechungsindex vorliegt als bei den längeren Alkanen, was als Indiz für eine, mit steigender Kettenlänge sättigende Polarisierbarkeit der Alkane angenommen werden kann.

## 4.3. Thermischer Kontrastfaktor $(\partial n / \partial T)_{p,c}$

Die gemessenen Werte des Kontrastfaktors  $(\partial n / \partial T)_{p,c}$  zusammen mit den aus der Parametrisierung anhand Gl. (4.4) berechneten Kurven sind in den Abbildungen 4.4 und 4.5 dargestellt. Hier zeigt sich analog zu den Brechungsindizes eine Reihung der Kurven gemäß den Molmassen der Alkane:

$$(\partial n / \partial T)_{p,c}(\text{BrN}) > (\partial n / \partial T)_{p,c}(\text{BrB}) > (\partial n / \partial T)_{p,c}(\text{ClB}) > (\partial n / \partial T)_{p,c}(\text{FB}).$$

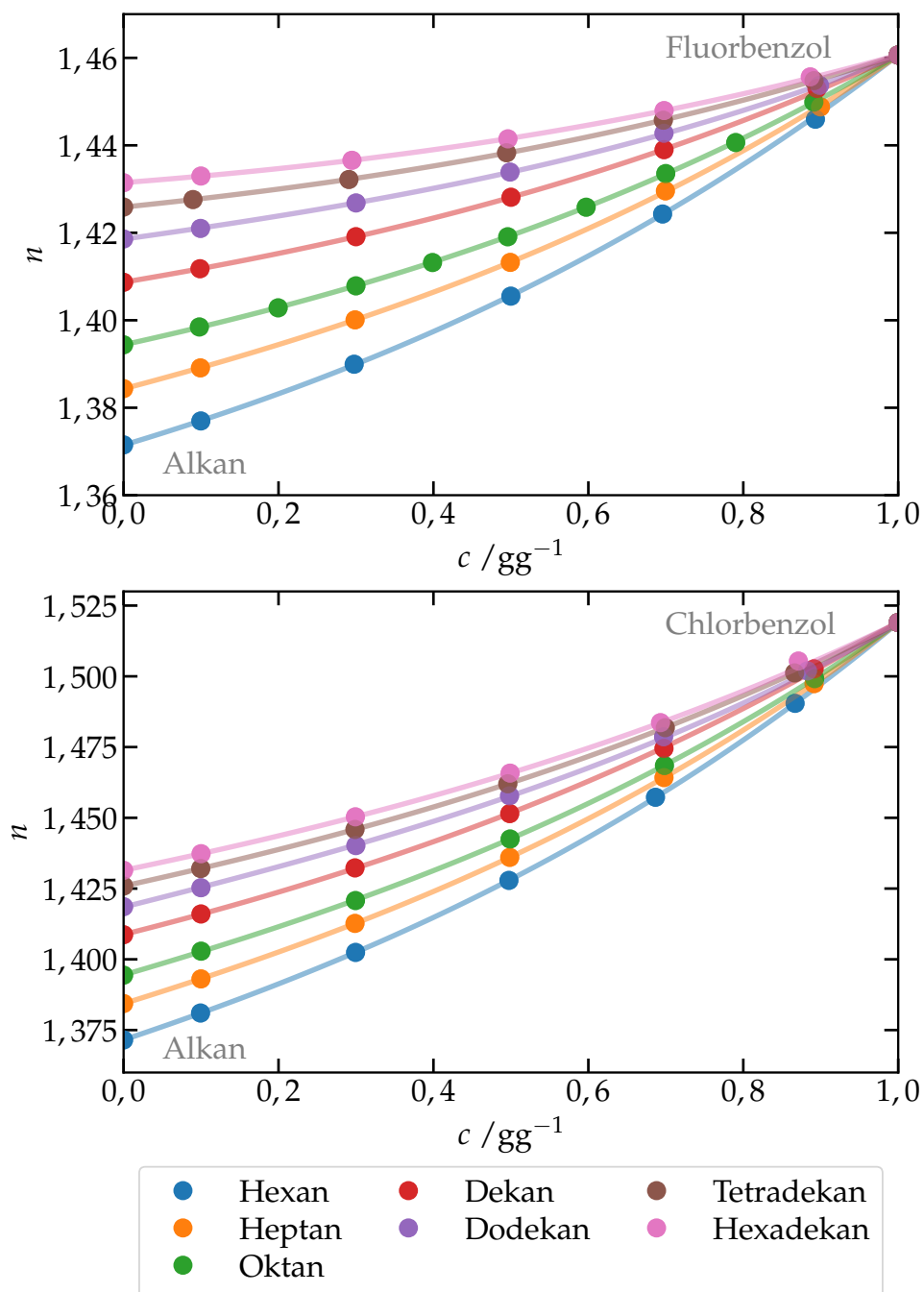
Die eingezeichneten Fehler wurden gemäß Abschnitt A.3 bestimmt und sind in den meisten Fällen kleiner als die Symbolgröße in der Darstellung.

**Tabelle 4.2.:** Parameter der Matrix  $\underline{\underline{A}}$  aus Gl. (4.2). Fortsetzung findet sich in Tab. 4.3.

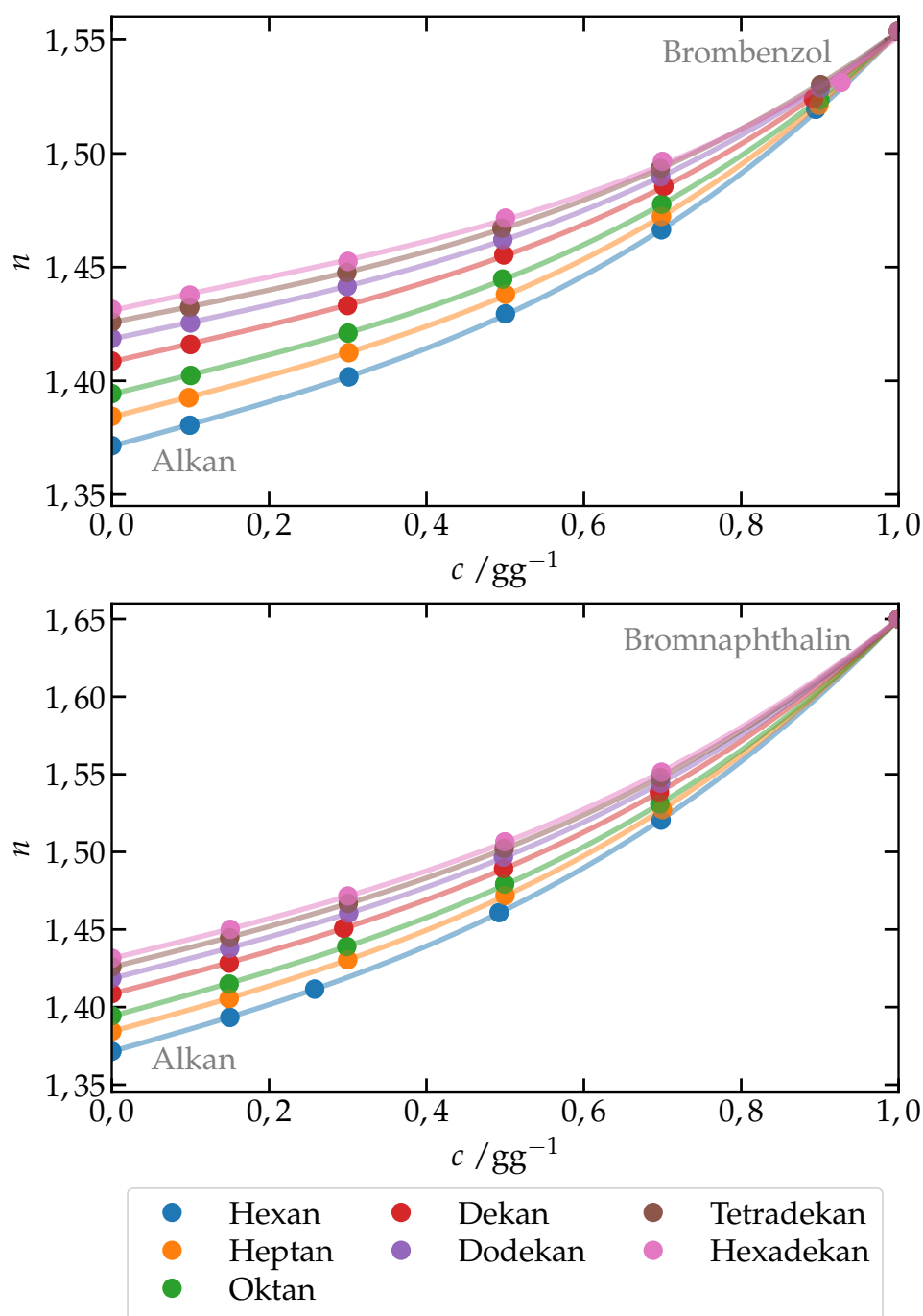
System	$a_{00}$	$a_{01}$ / $10^{-2}$	$a_{02}$ / $10^{-2}$	$a_{03}$ / $10^{-2}$	$a_{10}$ / $10^{-4}$	$a_{11}$ / $10^{-5} \text{ K}^{-1}$	$a_{12}$ / $10^{-5} \text{ K}^{-2}$	$a_{13}$ / $10^{-6} \text{ K}^{-3}$
FB/nC <sub>6</sub>	1,3715	5,33	2,43	1,15	-5,47	-1,00	-4,57	30,96
FB/nC <sub>7</sub>	1,3843	4,70	1,50	1,42	-5,11	-5,02	-0,94	-0,53
FB/nC <sub>8</sub>	1,3944	3,91	1,63	1,08	-4,84	-7,32	-1,89	4,77
FB/nC <sub>10</sub>	1,4087	2,98	1,38	0,83	-4,52	-9,26	-2,94	2,81
FB/nC <sub>12</sub>	1,4186	2,47	0,65	1,07	-4,33	-9,64	-3,37	-8,11
FB/nC <sub>14</sub>	1,4259	1,81	1,12	0,54	-4,21	-8,97	-6,29	2,43
FB/nC <sub>16</sub>	1,4315	1,36	1,14	0,42	-4,15	-7,52	-9,32	12,05
CIB/nC <sub>6</sub>	1,3715	9,17	3,14	2,44	-5,45	2,93	-6,84	45,92
CIB/nC <sub>7</sub>	1,3843	8,52	2,46	2,48	-5,12	-0,37	-3,87	15,09
CIB/nC <sub>8</sub>	1,3945	8,01	2,05	2,39	-4,83	-3,39	-2,91	7,33
CIB/nC <sub>10</sub>	1,4088	6,90	2,63	1,52	-4,52	-5,77	-2,33	-6,24
CIB/nC <sub>12</sub>	1,4185	6,90	0,73	2,39	-4,33	-7,23	-1,33	-20,73
CIB/nC <sub>14</sub>	1,4259	6,06	1,71	1,55	-4,21	-6,75	-3,55	-14,76
CIB/nC <sub>16</sub>	1,4314	5,70	1,68	1,38	-4,14	-6,08	-5,49	-9,46
BrB/nC <sub>6</sub>	1,3713	9,50	-0,62	9,35	-5,47	2,03	-0,56	-4,62
BrB/nC <sub>7</sub>	1,3841	8,98	-1,14	9,10	-5,12	0,16	-1,82	-8,62
BrB/nC <sub>8</sub>	1,3942	8,51	-0,96	8,39	-4,84	-2,84	0,62	-30,81
BrB/nC <sub>10</sub>	1,4084	7,99	-1,11	7,62	-4,52	-4,61	0,62	-45,11
BrB/nC <sub>12</sub>	1,4184	7,33	-0,55	6,74	-4,32	-5,76	1,57	-62,50
BrB/nC <sub>14</sub>	1,4257	6,93	-0,31	6,17	-4,21	-5,42	0,06	-62,31
BrB/nC <sub>16</sub>	1,4309	7,71	-3,15	7,48	-4,13	-5,91	1,58	-77,47
BrN/nC <sub>6</sub>	1,3714	14,08	2,80	11,00	-5,45	1,10	4,25	29,22
BrN/nC <sub>7</sub>	1,3843	13,89	1,66	11,03	-5,12	2,32	-1,46	40,24
BrN/nC <sub>8</sub>	1,3941	13,96	0,27	11,33	-4,84	0,41	-3,86	55,52
BrN/nC <sub>10</sub>	1,4085	13,14	1,08	9,93	-4,52	-1,85	-2,00	28,14
BrN/nC <sub>12</sub>	1,4185	12,77	1,18	9,22	-4,33	-3,43	-1,01	14,31
BrN/nC <sub>14</sub>	1,4257	12,52	1,07	8,84	-4,21	-3,46	-1,66	9,82
BrN/nC <sub>16</sub>	1,4313	12,26	1,24	8,37	-4,14	-3,76	-1,01	-1,03

**Tabelle 4.3.:** Parameter der Matrix  $\underline{\underline{A}}$  aus Gl. (4.2). Fortsetzung von Tab. 4.2.

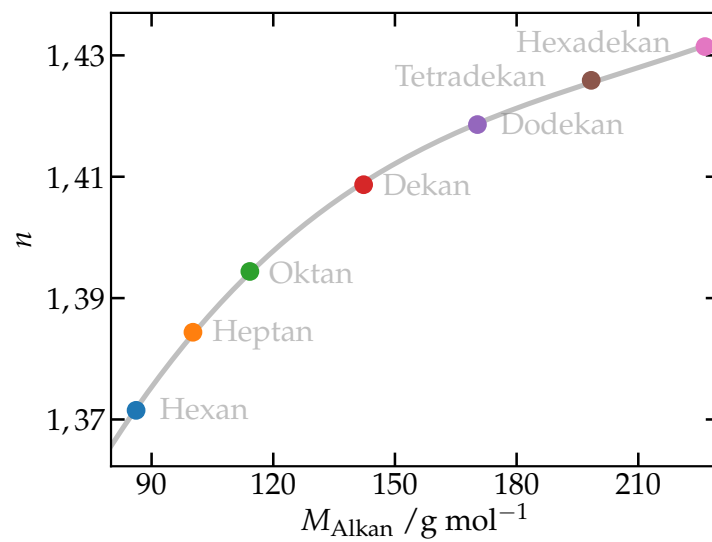
System	$a_{20}$ / $10^{-8}$	$a_{21}$ / $10^{-7} \text{ K}^{-1}$	$a_{22}$ / $10^{-7} \text{ K}^{-2}$	$a_{23}$ / $10^{-7} \text{ K}^{-3}$	$a_{30}$ / $10^{-10}$	$a_{31}$ / $10^{-8} \text{ K}^{-1}$	$a_{32}$ / $10^{-8} \text{ K}^{-2}$	$a_{33}$ / $10^{-8} \text{ K}^{-3}$
FB/nC <sub>6</sub>	-41,75	-0,34	5,30	-3,14	55,94	-14,82	32,36	-18,43
FB/nC <sub>7</sub>	-33,29	2,96	-0,84	-1,08	-21,40	-2,22	7,80	-5,54
FB/nC <sub>8</sub>	-19,25	-1,24	1,48	-0,53	-36,65	1,21	-0,66	-0,35
FB/nC <sub>10</sub>	-6,79	-3,10	-0,76	2,58	0,54	1,41	-4,12	2,57
FB/nC <sub>12</sub>	0,08	-3,31	2,90	-1,85	-7,72	1,05	0,19	-1,24
FB/nC <sub>14</sub>	6,01	-5,86	7,49	-4,53	1,67	-1,84	6,15	-4,51
FB/nC <sub>16</sub>	9,42	-4,55	3,20	-1,80	-11,69	3,09	-9,50	6,55
CIB/nC <sub>6</sub>	-43,28	-22,88	74,97	-48,59	45,89	-40,12	110,02	-71,23
CIB/nC <sub>7</sub>	-32,66	4,77	-4,15	2,34	-1,34	-0,92	2,33	-1,36
CIB/nC <sub>8</sub>	-20,23	-2,01	11,13	-7,45	-56,14	-1,45	8,36	-6,43
CIB/nC <sub>10</sub>	-7,82	1,83	-5,51	4,22	8,77	1,91	-4,88	2,99
CIB/nC <sub>12</sub>	-0,32	-1,80	1,75	-0,24	-19,95	3,53	-5,37	2,05
CIB/nC <sub>14</sub>	6,00	-2,04	-1,67	2,88	0,10	2,85	-6,19	3,39
CIB/nC <sub>16</sub>	13,41	-5,52	2,83	1,17	-1,40	2,00	-4,83	2,95
BrB/nC <sub>6</sub>	-43,05	0,24	13,19	-9,39	65,75	-8,26	16,60	-9,10
BrB/nC <sub>7</sub>	-33,86	2,66	2,76	-2,22	-0,06	-2,99	7,02	-4,01
BrB/nC <sub>8</sub>	-19,87	1,85	1,60	-1,73	-42,82	3,32	-4,87	1,89
BrB/nC <sub>10</sub>	-4,51	6,35	-19,02	12,79	33,20	5,09	-14,12	8,69
BrB/nC <sub>12</sub>	-1,69	-3,91	8,44	-4,51	-31,73	0,62	0,70	-0,93
BrB/nC <sub>14</sub>	5,38	-1,17	-1,49	1,61	-9,35	1,52	-1,28	-0,40
BrB/nC <sub>16</sub>	14,81	-6,25	9,28	-4,64	10,62	-1,45	5,33	-3,97
BrN/nC <sub>6</sub>	-35,66	-18,80	60,60	-36,13	71,58	3,99	10,89	-15,13
BrN/nC <sub>7</sub>	-31,57	-14,84	48,14	-29,33	-32,24	-8,51	28,96	-20,54
BrN/nC <sub>8</sub>	-19,52	1,04	7,55	-5,79	-51,08	-0,94	19,37	-18,36
BrN/nC <sub>10</sub>	-8,41	1,49	2,20	-2,07	5,26	-0,70	8,41	-7,99
BrN/nC <sub>12</sub>	0,36	-0,30	3,44	-2,41	-18,18	2,49	0,60	-3,16
BrN/nC <sub>14</sub>	6,75	-2,03	6,19	-4,03	1,02	-0,30	5,20	-5,13
BrN/nC <sub>16</sub>	12,82	0,89	-6,41	4,98	-0,70	0,81	-1,55	0,47



**Abbildung 4.1.:** Brechungsindex  $n(c, T = 25^\circ\text{C}, \lambda = 632,6\text{ nm})$  der Systeme Fluorbenzol/Alkan (oben) und Chlorbenzol/Alkan (unten), wobei die unterschiedlichen Farben das jeweilige Alkan bezeichnen. Die Messfehler unterschreiten die Symbolgröße dieser Darstellung. Die eingezeichneten Linien wurden mittels der Parametrisierung aus Gl. (4.2) berechnet.

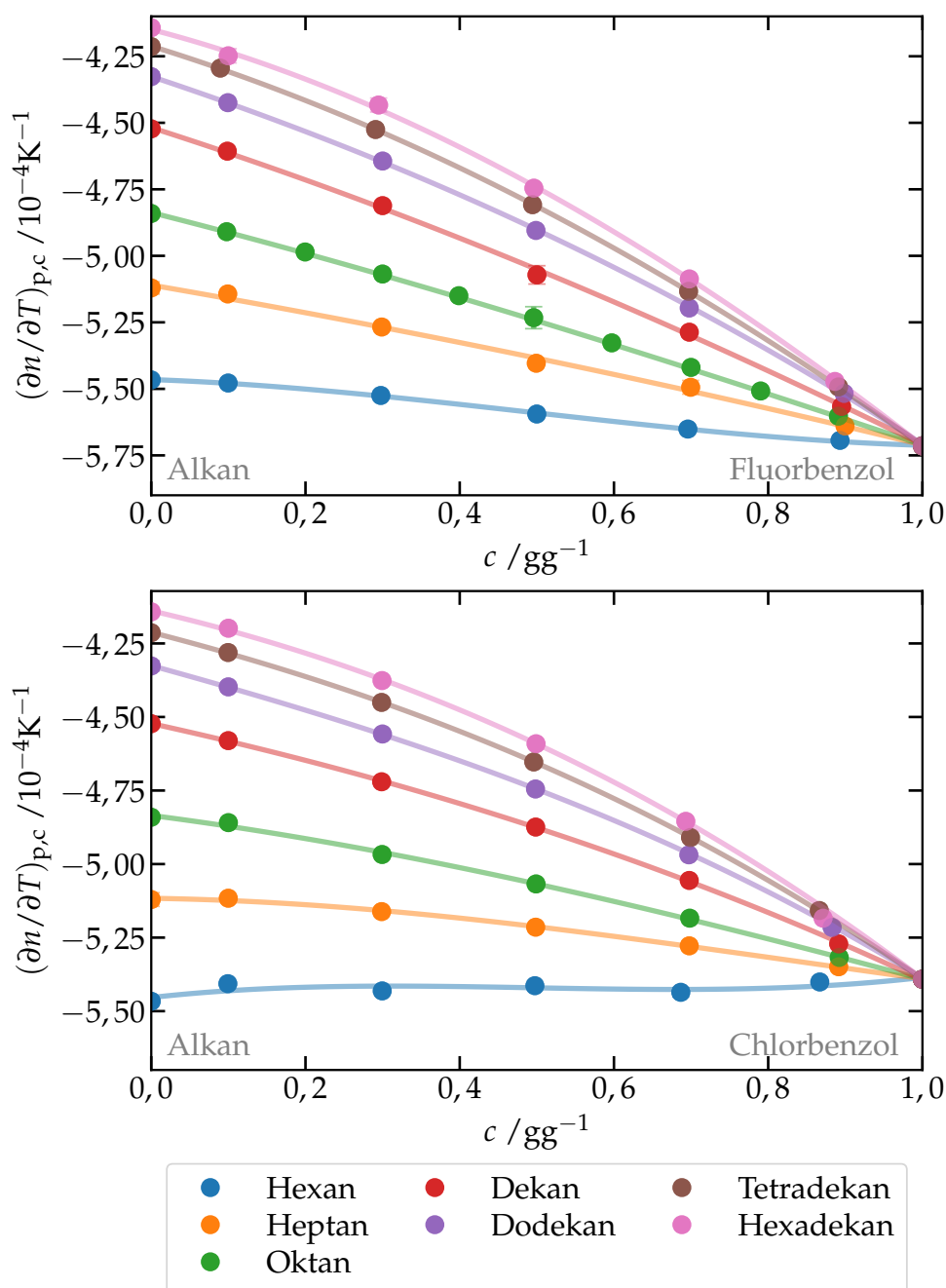


**Abbildung 4.2.:** Brechungsindex  $n(c, T = 25^\circ\text{C}, \lambda = 632,6\text{ nm})$  der Systeme Brombenzol/Alkan (*oben*) und Bromnaphthalin/Alkan (*unten*). Analog zu Abb. 4.1 werden die unterschiedlichen Alkane durch die Farben markiert. Die Linien ergeben sich aus der Parametrisierung nach Gl. (4.2).

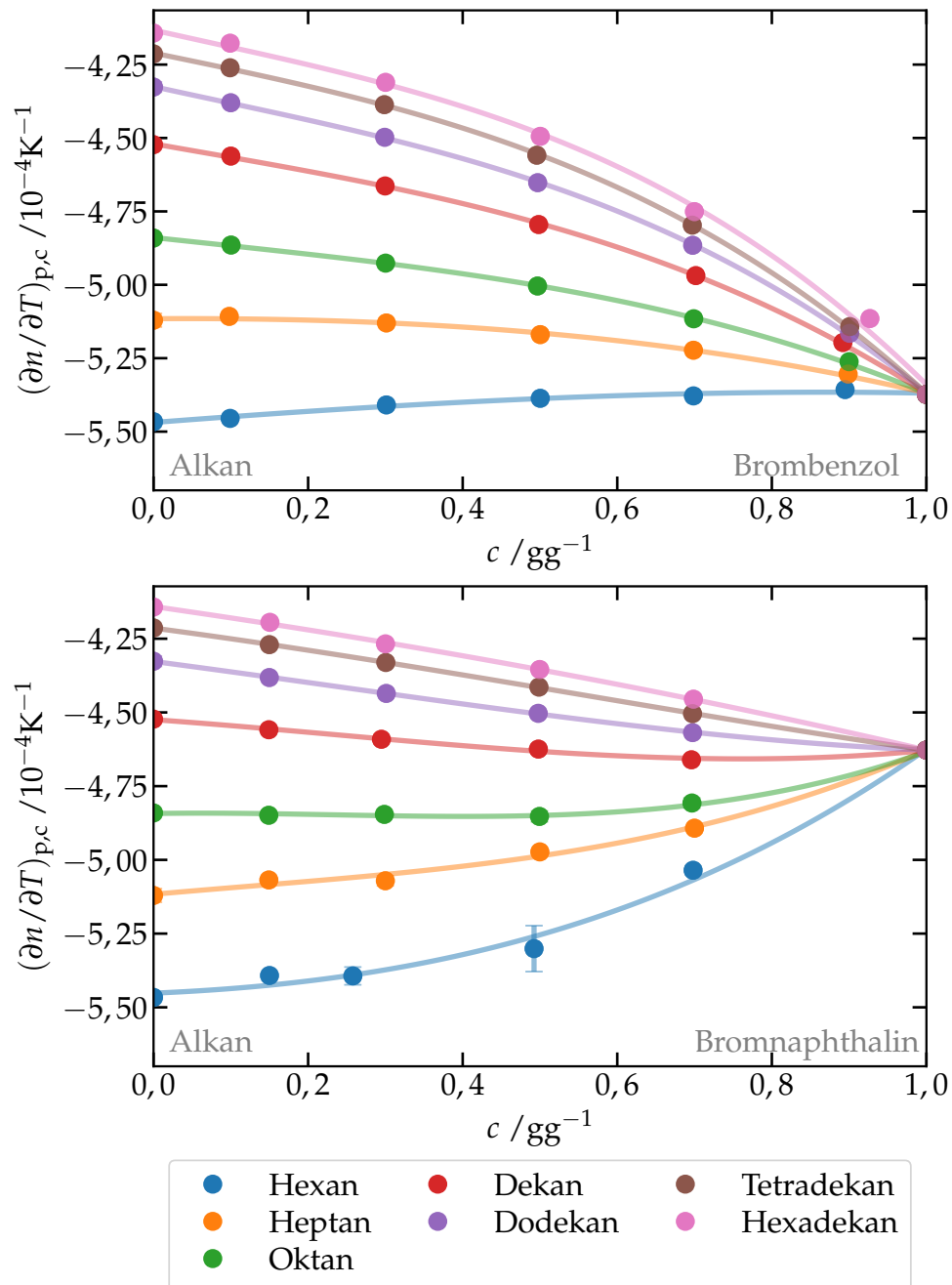


**Abbildung 4.3.:** Brechungsindizes der reinen Alkane bei  $\lambda = 632,6 \text{ nm}$  und  $T = 25^\circ\text{C}$ . Die Farben der Punkte korrespondieren zu denen in den Abbildungen 4.1 und 4.2. Die eingezeichnete Kurve wurde mittels Polynom dritter Ordnung erstellt und dient lediglich als Trendlinie.





**Abbildung 4.4.:** Kontrastfaktor  $(\partial n / \partial T)_{p,c}(c, T = 25^\circ \text{C}, \lambda = 632,8 \text{ nm})$  der Systeme Fluorbenzol/Alkan (*oben*) und Chlorbenzol/Alkan (*unten*). Die unterschiedlichen Lösungsmittel (Alkane) sind hierbei farbkodiert. Die gezeigten Fehler wurden gemäß Abschnitt A.3 berechnet und sind meist kleiner als die Symbolgröße. Die eingezeichneten Linien entstammen der Parametrisierung nach Gl. (4.4).



**Abbildung 4.5.:** Kontrastfaktor  $(\partial n / \partial T)_{p,c}(c, T = 25^\circ \text{C}, \lambda = 632,8 \text{ nm})$  der Systeme Chlorbenzol/Alkan (*oben*) und Bromnaphthalin/Alkan (*unten*). Die Darstellung erfolgt hier analog zu Abb. 4.4.

## 5. Isotopeneffekt

Bei aktuellem Stand der Forschung ist es kaum möglich Größe oder gar Vorzeichen des Soretkoeffizienten einer Flüssigkeitsmischung vorherzusagen. Eines der wenigen Modelle, in deren Rahmen dies möglich ist, bildet der Isotopeneffekt des Soretkoeffizienten.

In diesem Kapitel wird eine kurze Übersicht von der Entdeckung des Isotopeneffekts bis hin zum aktuellen Stand der Forschung gegeben. Anschließend werden anhand eines vereinfachten Modells die Halogenbenzol/Alkan-Mischungen, sowie auch Naphthalinderivat/Alkan-Mischungen im Lichte des Isotopeneffekts betrachtet. Nachfolgend wird der benötigte Parameter zur Berechnung des Isotopenbeitrages direkt aus den Experimenten bestimmt und mit dem entsprechenden Literaturwert verglichen. Abschließend wird die Additivität des Soretkoeffizienten im Falle des Pseudo-Isotopeneffekts untersucht und anhand von eigenen Messungen und Literaturdaten bestätigt. Teile dieses Kapitels finden sich in Referenz [63] publiziert.

### 5.1. Spezielle Grundlagen

#### 5.1.1. Echte Isotope

1919 veröffentlichten LINDEMANN und ASTON eine Übersicht verschiedener Möglichkeiten zur Isotopentrennung, u.a. durch Diffusion, Destillation oder unter Einsatz einer Zentrifuge [64]. Diese Varianten wurden von den Autoren als theoretisch möglich, aber für die praktische Anwendung als aufwendig und wenig erfolgversprechend beschrieben. Anlässlich dieses Artikels schlug CHAPMAN im selben Jahr eine Möglichkeit zur Isotopentrennung durch den Effekt der Thermodiffusion vor [65].

Der experimentelle Beweis dieser Methode, wurde von CLUSIUS und DICKEL 1938/1939 in Gasen anhand von Neon [19], sowie Chlorisotopen [66] und in Flüssigkeiten anhand von  $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{D}_2\text{O}$ -Mischungen geliefert [66]. NIER konnte eine Isotopentrennung durch Thermodiffusion im Falle von Kohlenstoffisotopen in Methan ( $^{12}\text{CH}_4$ ,  $^{13}\text{CH}_4$ ) beobachten [67]. WIRTZ und KORSCHING bestätigten mit eigenen Messungen die Ergebnisse der Isotopenseparation in  $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{D}_2\text{O}$ -Mischungen [68]. Zudem führten sie erfolgreich Experimente zur Trennung von Zinkisotopen in Zinksulfatmischungen ( $^{64}\text{ZnSP}_4$ ,  $^{66}\text{ZnSO}_4$  und  $^{68}\text{ZnSO}_4$ ) durch [68], sowie KORSCHING an Benzol-Hexadeuterobenzol-Mischungen [69].

## 5. Isotopeneffekt

---

Eine erste mathematische Beschreibung des Isotopeneffekts bezüglich der Thermodiffusion in **Gasmischungen** wurde von CHAPMAN [65] gegeben und von FURRY, JONES und ONSAGER [70] weiterentwickelt zu:

$$S_T = 0,35 \frac{M_2 - M_1}{M_2 + M_1} n_1 n_2, \quad (5.1)$$

wobei  $M_1, M_2$  die molaren Massen und  $n_1, n_2$  die relative Teilchendichte von Komponente 1 bzw. 2 der Mischung bezeichnen. 1958 fanden CLUSIUS und FLUBACHER [71], WALDMANN [72] und WALDMANN zusammen mit SCHRIDEWAHN und KLEMM [73], dass nicht nur die Molekülmassen, sondern auch die Massenverteilung innerhalb des Moleküls und damit deren Trägheitsmomente, von Bedeutung sind. Der Soretkoeffizient für isotope Gasmischungen konnte somit geschrieben werden als:

$$S_T = a \frac{M_1 - M_2}{M_1 + M_2} + b \frac{I_1 - I_2}{I_1 + I_2}, \quad (5.2)$$

wobei  $I_1, I_2$  die Trägheitsmomente der Moleküle von Komponente 1 bzw. 2 bezeichnen.  $a, b$  stellen hierbei systemspezifische Parameter dar. Gl. (5.2) wurde mittels unterschiedlicher binärer Wasserstoffgemische bestehend aus Wasserstoff, Deuterium und Tritium systematisch getestet und verifiziert [73, 74].

Im Falle von **Flüssigkeitsmischungen** ging 1968 RABINOVICH [75] von einer allgemeinen Gleichung, ähnlich Gl. (5.1) aus:

$$\alpha = \alpha_0 \frac{M_1 - M_2}{M_1 + M_2} \quad (5.3)$$

wobei  $\alpha = S_T T$  den Thermodiffusionsfaktor und  $T$  die Temperatur beschreibt.  $\alpha_0$  sollte einen allgemeinen Parameter darstellen, der anhand von bisher bekannten Literaturwerten für  $\alpha$  bestimmt werden sollte. Hierzu wurden entsprechende Werte gegen  $(M_1 - M_2)/(M_1 + M_2)$  aufgetragen und anhand der Steigung ergab sich  $\alpha_0 = 5,4$ .

RUTHERFORD untersuchte 1973 den Isotopeneffekt in Benzol, Cyclohexan, Kohlenstoffdisulfid als auch in 1-Chlorpropan und fand Abweichungen zwischen gemessenen und nach Gl. (5.3) berechneten Werten für  $\alpha$  [76]. Er äußerte die Vermutung, dass neben der Massendifferenz der Moleküle auch eine weitere Größe Einfluss auf den Thermodiffusionsfaktor haben muss. MA und BAYERLEIN führten 1983 Messungen zum Isotopeneffekt in Benzol und Methanol durch und fanden ebenfalls Abweichungen zwischen Theorie und Experiment, welche sie als Effekt der Massenverteilung innerhalb der Moleküle deuteten [77].

1984 erweiterte RUTHERFORD Gl. (5.3) um einen Term, welcher die Trägheitsmomente beinhaltet [78]:

$$S_T = C_M \frac{M_1 - M_2}{M_1 + M_2} + C_I \frac{I_1 - I_2}{I_1 + I_2} \quad (5.4)$$

wobei  $C_M$  und  $C_I$  systemspezifische Parameter bezeichnen. Diese Gleichung wurde anschließend erfolgreich anhand verschiedener Systeme geprüft und bestätigt [79, 80, 81]. Damit wurde gezeigt, dass die von SCHIRDEWAHN, KLEMM und WALDMANN [73] vorgeschlagene Gleichung zur Bestimmung des Isotopeneffekts in Gasmischungen auch für Flüssigkeitsmischungen gültig ist.

### 5.1.2. Pseudo-Isotope

Da mit dem Isotopeneffekt erstmals eine Möglichkeit gegeben war den Soretkoeffizienten einer Flüssigkeitsmischung, genauer einer Isotopenmischung, vorherzusagen, sollte diese Beschreibung auch bei Mischungen *ähnlicher*<sup>1</sup> Moleküle, die aber keine Isotope sind, getestet werden. DEBUSCHEWITZ und KÖHLER [82] betrachteten 2001 hierzu Benzol-Cyclohexan-Mischungen mit dem Resultat, dass sich der Soretkoeffizient als Summe aus einem *chemischen* Beitrag  $S_T^{\text{chem}}$  und einem Isotopenbeitrag  $S_T^{\text{iso}}$  beschreiben lässt:

$$S_T = S_T^{\text{chem}} + S_T^{\text{iso}} \quad (5.5)$$

wobei  $S_T^{\text{iso}}$  den Isotopeneffekt nach RUTHERFORD [78] (siehe Gl. (5.4)) darstellt. Der chemische Beitrag resultiert aus der unterschiedlichen Chemie der beiden Komponenten, verschwindet jedoch im Falle von Isotopen.

WITTKO und KÖHLER [83] konnten 2007 zeigen, dass sich dieser chemische Beitrag zerlegen lässt im Sinne von:

$$S_T^{\text{chem}} = A(x)B(T), \quad (5.6)$$

wobei  $A(x)$  eine Funktion der Konzentration  $x$  und  $B(T)$  eine Funktion der Temperatur  $T$  darstellt. Weiterhin konnten sie zeigen, dass der durch den Isotopeneffekt beschriebene Anteil  $S_T^{\text{iso}}$  sowohl konzentrations-, als auch temperaturunabhängig ist.

Die bisherigen Theorien zur Beschreibung des Isotopeneffekts beruhten auf einem rein kinetischen Ansatz [65, 84, 85]. 2012 entwickelten HARTMANN, KÖHLER und MOROZOV [55] einen mikroskopisch-statistischen Ansatz zur Beschreibung von  $S_T^{\text{iso}}$  und erhielten als Ergebnis:

$$S_T^{\text{iso}} = -aM_B(M_1^{-1} - M_2^{-1}) - b\bar{I}_B(\bar{I}_1^{-1} - \bar{I}_2^{-1}), \quad (5.7)$$

mit  $a = 1,08 \times 10^{-2} \text{ K}^{-1}$ ,  $b = 2,3 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  und  $M_B$ ,  $\bar{I}_B$  der Molmasse bzw. dem charakteristischen Trägheitsmoment von Benzol. Da diese Theorie anhand von Experimenten an binären Halogenbenzoldmischungen entwickelt und erfolgreich getestet wurde, findet man hier entsprechend Werte von Benzol als Referenzgröße.

<sup>1</sup>bzgl. Lennard-Jones Parameter.

### 5.1.3. Reduziertes Modell

In dieser Arbeit wird der Isotopeneffekt in Halogenbenzol/Alkan- bzw. Methyl- und Bromnaphthalin-Alkan-Mischungen betrachtet. Da Alkane im Gegensatz zu den genannten Mischungspartnern keine starren Moleküle sondern flexible Ketten darstellen, die unterschiedliche Konformationen eingehen können, ist es schwierig Trägheitsmomente für  $S_T^{\text{iso}}$  zu bestimmen. Um dem, die Trägheitsmomente enthaltenden, Term gerecht zu werden, ohne diesen explizit zu berechnen wird folgende Vereinfachung vorgenommen:

$$a \rightarrow \tilde{a} = a + b \approx 1,3 \times 10^{-2} \text{ K}^{-1} \quad (5.8)$$

$$b \rightarrow \tilde{b} = 0 \quad (5.9)$$

Man erhält somit für Gl. (5.5) mit Gl. (5.4):

$$S_T = S_T^{\text{chem}} + \tilde{a} \frac{M_1 - M_2}{M_1 + M_2} \quad (5.10)$$

bzw. mit Gl. (5.7):

$$S_T = S_T^{\text{chem}} - \tilde{a} M_B (M_1^{-1} - M_2^{-1}). \quad (5.11)$$

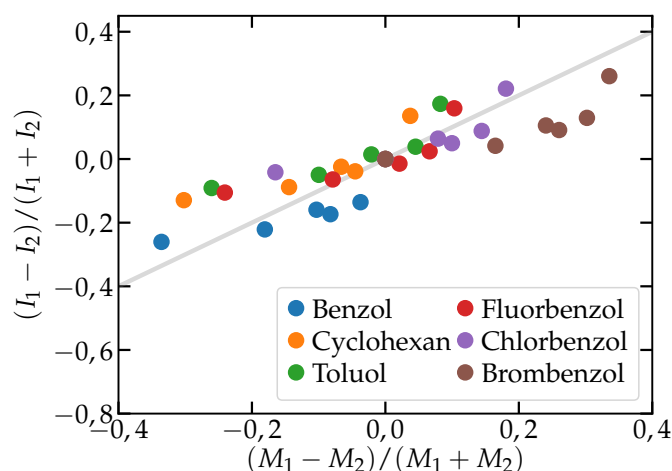
Diese Vereinfachung wird zum einen darin begründet, dass gewöhnlicherweise das Trägheitsmoment eines Moleküls monoton mit der Masse zunimmt (siehe Abb. 5.1) und zum anderen, dass in den bisher bekannten Fällen stets  $a \gg b$  galt [55, 78, 82] und somit der Term mit den Trägheitsmomenten weniger Gewichtung findet. Die Werte  $a, b$  wurden aus [55] übernommen.

Weiterhin wird in Abschnitt 5.4 eine direkte Bestimmung von  $\tilde{a}$  anhand der Experimente aufgezeigt.

## 5.2. Isotopeneffekt im System Halogenbenzol/Alkan

Die Messungen der homologen Reihe von Halogenbenzolen in Alkanen als Lösungsmittel bietet eine günstige Möglichkeit die unter Abschnitt 5.1.3 vorgestellte Theorie des (Pseudo-)Isotopeneffekts auf diese Daten anzuwenden. Die Halogenbenzole sind sehr ähnliche Moleküle bezogen auf ihre Größe und Wechselwirkungspotentiale, was entsprechend durch die Lennard-Jones-Parameter in Tabelle 5.1 charakterisiert ist, und unterscheiden sich im Wesentlichen nur durch ihre Masse.

HARTMANN konnte zeigen, dass unterschiedliche binäre Mischungen von Halogenbenzolen miteinander einen verschwindenden chemischen Beitrag zum Soretcoeffizienten liefern [55]. Die Alkane werden in erster Näherung ebenfalls als untereinander chemisch äquivalent, d.h. ebenfalls mit  $S_T^{\text{chem}} \approx 0$  angenommen (vgl. Abschnitt 5.5). Daher besteht die Erwartung, dass die unterschiedlichen Halogenbenzole mit jeweils dem selben



**Abbildung 5.1.:** Korrelation zwischen den Trägheitsmomenten und Molmassen unterschiedlicher Moleküle. Die Legende bezeichnet dabei jeweils eine Komponente in binärer Mischung mit allen anderen Molekülen. Daten entnommen aus [86]. Die eingezeichnete Linie stellt die Winkelhalbierende dar.

Alkan einen gemeinsamen, endlichen chemischen Beitrag liefern, bzw. der Unterschied im Soretkoeffizienten einzig durch den Isotopeneffekt beschrieben werden kann.

Abb. 5.2 zeigt alle Messreihen der Soretkoeffizienten für die Halogenbenzol/Alkan – Mischungen. Hierbei wurden jeweils die Soretkoeffizienten für Fluor-, Chlor- und Brombenzol im selben Alkan dargestellt. Es zeigt sich eine konsequente Reihung der Daten, wobei Brombenzol stets die größten Werte liefert, gefolgt von Chlorbenzol und, mit den kleinsten Soretkoeffizienten, Fluorbenzol, was den Molmassen der Halogenbenzole entspricht:

$$\begin{array}{ccccc} M_{\text{BrB}} & > & M_{\text{ClB}} & > & M_{\text{FB}} \\ S_{\text{T}}(\text{BrB/Alkan}) & > & S_{\text{T}}(\text{ClB/Alkan}) & > & S_{\text{T}}(\text{FB/Alkan}) \end{array}$$

Dies entspricht der Erwartung nach Gl. (5.11), wonach sich die massereichere Komponente in den kälteren Bereichen aufkonzentriert. Die eingezeichneten Linien in Abb. 5.2 sind Polynome zweiter Ordnung, die lediglich den allgemeinen Verlauf der Daten widerspiegeln sollen. Dabei erkennt man, dass neben der eben genannten Reihung, auch die Konzentrationsabhängigkeit der Halogenbenzole im selben Alkan sehr ähnlich ist, d.h.

Molekül	$M / \text{g mol}^{-1}$	$\sigma / \text{\AA}$	$\epsilon k_{\text{B}}^{-1} / \text{K}$
Fluorbenzol	96.10	5.30	473
Chlorbenzol	112.56	5.61	610
Brombenzol	157.01	5.72	616

**Tabelle 5.1:** Molmassen und Lennard-Jones-Parameter der unterschiedlichen Halogenbenzole [87].

bei allen Messungen steigt der Soretkoeffizient mit der Halogenbenzolkonzentration. Ebenfalls zeigt sich eine deutliche Krümmung der Kurven der Brombenzol/Alkan-Mischungen. Diese ist in Hexan am stärksten ausgeprägt und wird mit zunehmender Alkanlänge stetig flacher.

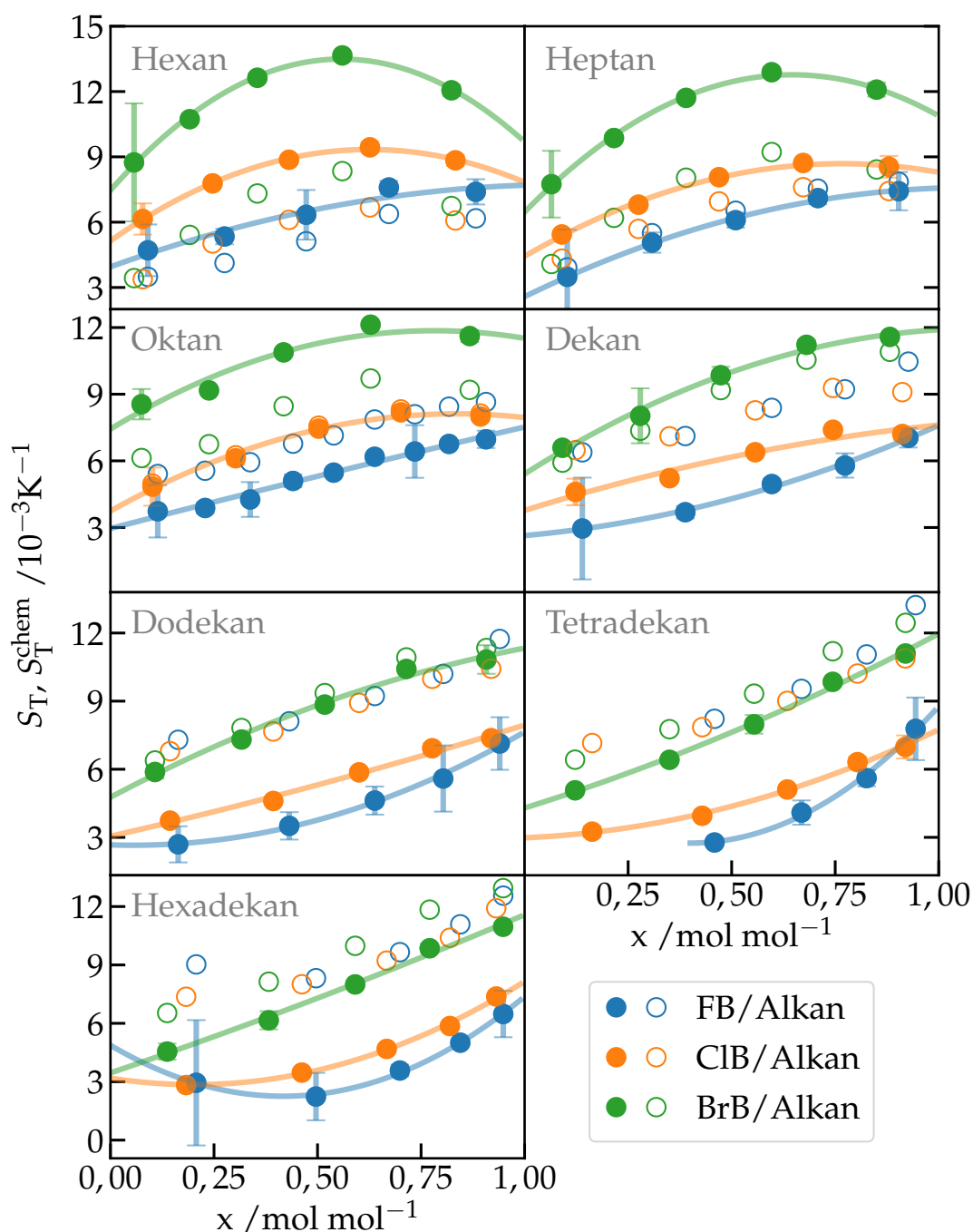
Berechnet man nun nach Gl. (5.11) den Isotopenbeitrag, so erhält man aus der Differenz  $S_T - S_T^{\text{iso}}$  den chemischen Beitrag zum Soretkoeffizienten  $S_T^{\text{chem}}$ . Dieser ist in Abb. 5.2 in Form offener Symbole eingezeichnet. Es zeigt sich, dass die Werte von  $S_T^{\text{chem}}$  für die Halogenbenzole im selben Alkan praktisch identisch sind und im Vergleich zu den gemessenen Soretkoeffizienten kaum variieren. Bei den Mischungen der Halogenbenzole mit kürzeren Alkanen (Hexan, Heptan und Oktan) ergeben sich im Konzentrationsverlauf noch geringfügige Unterschiede von  $S_T^{\text{chem}}$ , welche jedoch an den Rändern des Konzentrationsbereiches annähernd verschwinden. Für Dekan und längere Alkane liegen die chemischen Beiträge jedoch annähernd auf einer Linie.

Im Bereich niedriger Halogenbenzolkonzentrationen verlaufen die Soretkoeffizienten annähernd parallel. Hier bietet es sich an die Daten in unendlicher Verdünnung, d.h. im Bereich  $x \rightarrow 0$  zu betrachten. Diese Werte werden im Folgenden als  $S_T(x \rightarrow 0) \equiv S_T^0$  bezeichnet und sind in Abb. 5.3 gegen die Molmasse des jeweiligen Alkans (Lösungsmittel) aufgetragen. Die Bestimmung der extrapolierten Soretkoeffizienten  $S_T^0$ , sowie eine Fehlerabschätzung findet sich im Anhang unter dem Abschnitt B.1. Die Daten im Bereich unendlicher Verdünnung zeigen die selbe, den Massen entsprechende, Reihung wie bei den gemessenen Soretkoeffizienten:  $S_T^0(\text{BrB/Alkan}) > S_T^0(\text{ClB/Alkan}) > S_T^0(\text{FB/Alkan})$ . Zudem bilden die  $S_T^0$ -Werte jeweils eine lineare Abhängigkeit zum verwendeten Alkan bzw. dessen Länge. Der Vergleich zwischen den Halogenbenzolen zeigt auch einen annähernd parallelen Verlauf dieser Geraden. Um dies zu verdeutlichen wurde jeweils eine Gerade an die entsprechenden Daten angepasst (transparente Linie) und anschließend mit dem Mittelwert der drei erhaltenen Geradensteigungen jeweils der konstante Term der Gerade ermittelt (opake Linie).

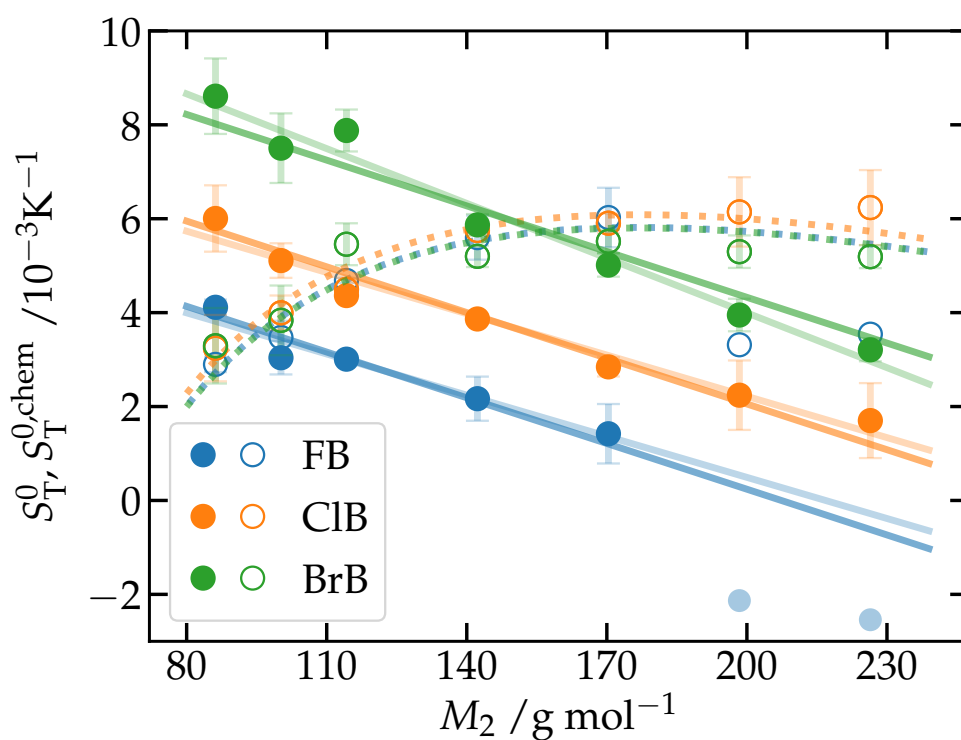
Anhand von Gl. (5.11) wurde von  $S_T^0$  jeweils der entsprechende chemischen Beitrag  $S_T^{0,\text{chem}}$  berechnet. Diese Werte sind in Abb. 5.3 als offene Symbole eingezeichnet. Auch hier erkennt man, dass die Halogenbenzole im selben Alkan auch den annähernd identischen chemischen Beitrag zum Soretkoeffizienten besitzen. Einzige Ausnahmen bilden die Werte für Fluorbenzol in Tetradekan und in Hexadekan. Dies kann jedoch durch etwaige Messfehler erklärt werden. Diese Werte wurden in Abb. 5.3 durch leichte Transparenz gekennzeichnet und zur weiteren Auswertung bzw. Argumentation nicht weiter verwendet, der Vollständigkeit halber aber mit aufgeführt. Die Kurve durch die chemischen Beiträge dient auch hier nur als Trendlinie. Diese wurde aus der Differenz der Geraden welche  $S_T^0$  beschreiben und dem entsprechenden Isotopenbeitrag nach Gl. (5.11) berechnet.

Betrachtet man die Abhängigkeit der chemischen Beiträge von der Länge der Alkane, fällt eine deutliche Variation von  $S_T^{0,\text{chem}}$  im Bereich kurzer Alkane (Hexan bis Oktan) auf, welche hingegen für längere Alkane auf einen annähernd konstanten Wert sättigen.





**Abbildung 5.2.:** Gemessene Soretcoeffizienten der Halogenbenzol/Alkan-Mischungen (volle Symbole) bei  $T = 25^\circ\text{C}$ . Der chemische Beitrag  $S_T^{\text{chem}}$  wurde gemäß Gl. (5.11) berechnet und in Form der offenen Symbole eingezeichnet. Die dargestellten Linien sind Polynome 2. Ordnung, welche jedoch lediglich der Blickführung dienlich sein sollen. Es wurden jeweils die drei Halogenbenzole im selben Lösungsmittel (Alkan, grau) aufgetragen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Fehlerbalken von  $S_T^{\text{chem}}$  verzichtet, da es sich um die selben Fehler handelt wie bei den zugehörigen Werten von  $S_T$ . Abbildung vgl. [63].



**Abbildung 5.3.:** Extrapolierte Daten  $S_T(x \rightarrow 0) \equiv S_T^0$  (volle Symbole), sowie die daraus berechneten chemischen Beiträge  $S_T^{0,chem}$  (offene Symbole). Die leicht transparenten Punkte für Fluorbenzol in Tetradekan bzw. in Hexadekan wurden zur weiteren Betrachtung nicht verwendet und sind lediglich aus Gründen der Vollständigkeit abgebildet. Abbildung vgl. [63].

### 5.3. Isotopeneffekt im System Naphthalinderivat/Alkan

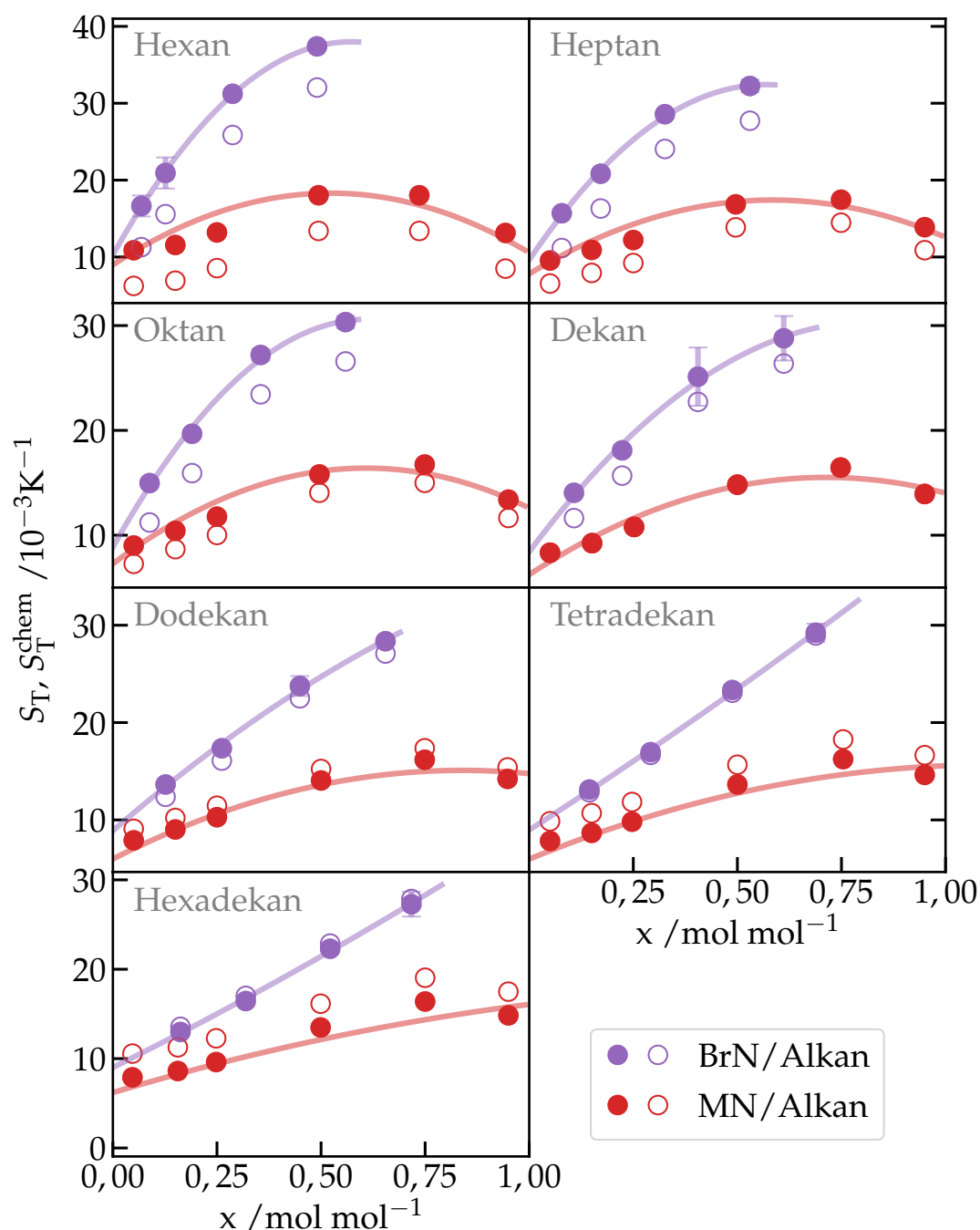
In diesem Abschnitt werden die gemessenen Daten der Mischungen von Bromnaphthalin in Alkanen mit den Literaturdaten von Methylnaphthalin/Alkan-Mischungen aus [88] verglichen. Die Moleküle Bromnaphthalin (BrN) und Methylnaphthalin (MN) stellen ebenfalls geeignete Systeme dar um den Isotopeneffekt zu untersuchen, da sie jeweils aus zwei Phenolringen bestehen und sich lediglich durch die Substitution eines Wasserstoffatoms durch eine Methylgruppe bzw. Brom unterscheiden. Abbildung 5.4 zeigt die Soretkoeffizienten der Bromnaphthalin- und Methylnaphthalin-Messungen im jeweils selben Lösungsmittel (Alkan) analog zu Abb. 5.2. Auch in diesen Systemen besitzt stets die Mischung mit dem massereicheren Molekül den größeren Soretkoeffizienten:

$$\begin{array}{ccc} M_{\text{BrN}} & > & M_{\text{MN}} \\ S_{\text{T}}(\text{BrN/Alkan}) & > & S_{\text{T}}(\text{MN/Alkan}) \end{array}$$

Im Gegensatz zu der äquivalenten Darstellung der Halogenbenzol/Alkan-Mischungen kann man hier an keiner Stelle einen parallelen Kurvenverlauf finden. Die eingezeichneten Linien markieren erneut lediglich den Trend der Daten durch ein Polynom zweiter Ordnung.

Nach Gl. (5.11) wurden die chemischen Beiträge der Soretkoeffizienten berechnet. Diese sind in Abb. 5.4 als offene Symbole eingezeichnet. Man erkennt sehr deutlich, dass die chemischen Beiträge im Gegensatz zu den Halogenbenzol/Alkan-Mischungen nicht zusammenfallen, unabhängig welches Lösungsmittel betrachtet wird. Dies deutet auf eine unterschiedliche Konzentrationsabhängigkeit des chemischen Beitrags. Im Bereich niedriger Brom- bzw. Methylnaphthalinkonzentrationen jedoch ist der Unterschied der gemessenen Soretkoeffizienten sehr gering.

Daher wurden auch hier die Soretkoeffizienten für den Bereich unendlicher Verdünnung  $x \rightarrow 0$  betrachtet. Näheres zur Extrapolation der Daten und den eingezeichneten Fehlern findet sich im Anhang unter dem Abschnitt B.1. Abb. 5.5 zeigt die extrapolierten Soretkoeffizienten  $S_{\text{T}}^0$  gegen die Molmasse des Lösungsmittels (Alkan) aufgetragen. Die Daten zeigen eine deutliche Abhängigkeit von der Länge des Alkans, die, im Gegensatz zu den Halogenbenzol/Alkan-Mischungen, keinen linearen, sondern vielmehr einen parabolischen Verlauf bildet. Zudem verhalten sich auch hier die Soretkoeffizienten entsprechend der Massen der Moleküle, d.h. die Werte von  $S_{\text{T}}^0$  für Bromnaphthalin/Alkan-Mischungen sind stets größer als die der Methylnaphthalin/Alkan - Mischungen. Die eingezeichneten Kurven stellen Trendlinien dar, welche durch Anpassen eines Polynoms zweiter Ordnung generiert wurden. Ganz im Gegensatz zu den konzentrationsabhängigen Daten in Abb. 5.4, können die Kurven für  $S_{\text{T}}^0$  als parallel angenommen werden, was auf einen dominanten Einfluss des Isotopenbeitrags deutet. Berechnet man gemäß Gl. (5.11) den chemischen Beitrag  $S_{\text{T}}^{0,\text{chem}}$ , so erkennt man, dass diese Werte für Brom-



**Abbildung 5.4.:** Soretcoeffizienten von Bromnaphthalin (*violett*) und Methyl-naphthalin (*rot*, aus [88]) im jeweils selben Lösungsmittel (Alkan, *grau*) bei  $T = 25^\circ\text{C}$ . Die vollen Symbole bezeichnen den Soretcoeffizienten und die offenen Symbole den entsprechenden chemischen Beitrag. Die eingezeichneten Linien dienen jeweils als Trendlinie. Der Fehler der chemischen Beiträge entspricht dem der Messwerte und wurde zu Gunsten der Übersichtlichkeit nicht mit eingezeichnet.

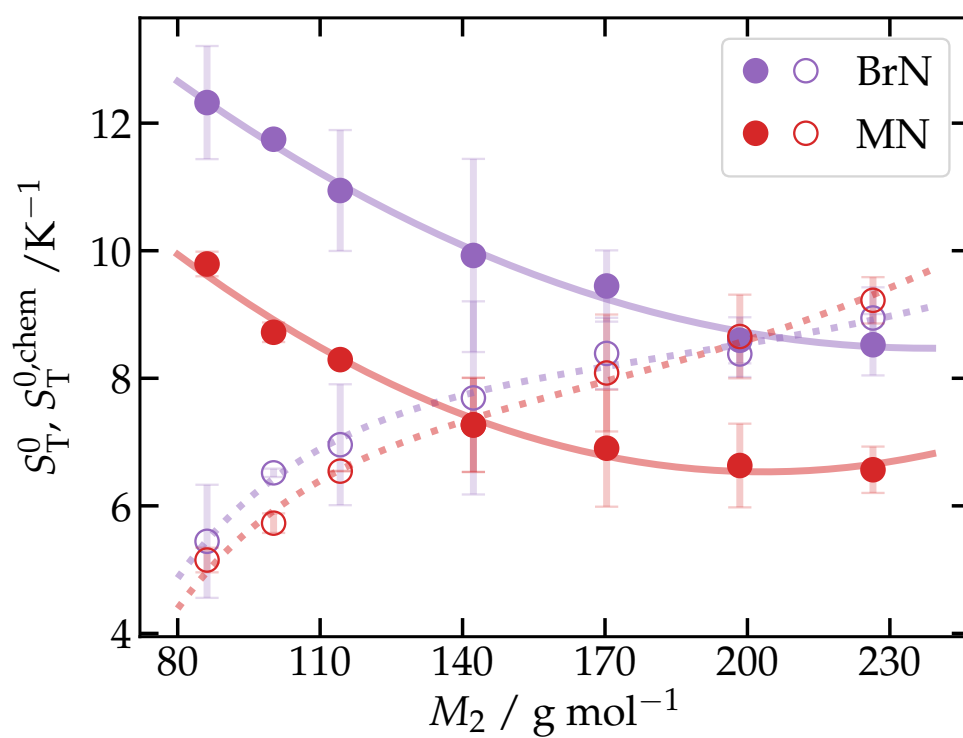
und Methylnaphthalin im selben Alkan zusammenfallen (offene Symbole in Abb. 5.5). Die eingezeichnete Kurve, welche die Werte von  $S_T^{0,\text{chem}}$  beschreibt wurde berechnet durch Subtraktion des Isotopenbeitrags von der parabolischen Trendlinie der jeweiligen  $S_T^0$ -Werte.

Hier zeichnet sich ein qualitativ ähnlicher Verlauf des chemischen Beitrags mit der Alkanlänge ab wie bei den Halogenbenzol/Alkan-Mischungen. Ein Vergleich der Abbildungen 5.3 mit 5.5 zeigt zunächst für kurze Alkane (Hexan - Dekan) eine deutliche Krümmung im chemischen Beitrag, der danach im Falle der Halogenbenzole annähernd sättigt, bei den Naphthalinderivaten hingegen lediglich flacher wird. Absolut betrachtet sind die chemischen Beiträge in Abb. 5.5 stets größer als bei dem selben Alkan in Abb. 5.3, obwohl die Variation des chemischen Beitrages zwischen den Alkanen als Lösungsmittel in beiden Systemen annähernd die selbe ist, mit

$$S_T^{0,\text{chem}}(\text{nC}_{16})/S_T^{0,\text{chem}}(\text{nC}_6) \approx 2. \quad (5.12)$$

Hier bezeichnet  $\text{nC}_i$  das gemeinsame Lösungsmittel mit  $i=6$  (Hexan) und  $i=16$  (Hexadekan).

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Konzentrationsabhängigkeit des chemischen Beitrags zum Soretcoeffizienten bei den Halogenbenzolen annähernd identisch ist, bei den Naphthalinderivaten (Brom- und Methylnaphthalin) jedoch völlig unterschiedlich (vgl. Abbildungen 5.2 und 5.4). Im Bereich unendlicher Verdünnung  $x \rightarrow 0$  hingegen, zeigen beide Systeme, Halogenbenzole als auch Naphthalinderivate, einen dominanten Einfluss des Isotopeneffekts und einen jeweils gleichen chemischen Beitrag  $S_T^{0,\text{chem}}$ .



**Abbildung 5.5.:** Extrapolierte Werte  $S_T^0$  (volle Symbole), sowie die zugehörigen chemischen Beiträge  $S_T^{0,\text{chem}}$  (offene Symbole). Die durchgezogenen Linien entsprechen einem Polynom zweiter Ordnung um den Trend der Daten zu verdeutlichen.

## 5.4. Direkte Berechnung des Isotopenbeitrags aus den Experimenten

In Abschnitt 5.1.3 wurden verschiedene Annahmen bzw. Vereinfachungen zur Berechnung des Isotopenbeitrags zum Soretkoeffizienten gemacht. Hierzu wurde, um eine explizite Berechnung der Trägheitsmomente zu umgehen, Gl. (5.7) zu Gl. (5.11) verkürzt, wobei die Koeffizienten des Massen- und Trägheitsterms zusammengefasst wurden:  $\tilde{a} = a + b = 1,3 \times 10^{-2} \text{ K}^{-1}$ . Diese Werte entstammen der Literatur und wurden zunächst für andere Systeme (Halogenbenzol/Halogenbenzol-Mischungen, [55]) gefunden. Mit den nachfolgenden Überlegungen soll eine Bestimmung des Isotopenbeitrags bzw. des chemischen Beitrags zum Soretkoeffizienten direkt aus den experimentellen Daten gezeigt werden, ohne Verwendung von  $\tilde{a}$ .

Man betrachte hierzu zwei Mischungen, welche aus Komponente  $i$  in  $k$  bzw.  $j$  in  $k$  bestehen mit  $i \neq j$ . Dies könnte z. B.  $i$ =Fluorbenzol in  $k$ =Hexan und  $j$ =Chlorbenzol in  $k$ =Hexan bedeuten. Die Soretkoeffizienten der beiden gedachten Mischungen lauten somit  $S_T^{ik}$  bzw.  $S_T^{jk}$ . Diese setzen sich jeweils aus einem chemischen Beitrag und einem Isotopenbeitrag zusammen:

$$S_T^{ik} = S_T^{ik, \text{chem}} + S_T^{ik, \text{iso}} \quad (5.13)$$

$$S_T^{jk} = S_T^{jk, \text{chem}} + S_T^{jk, \text{iso}}, \quad (5.14)$$

wobei der Isotopenbeitrag gemäß Gl. (5.11) ausgedrückt wird durch:

$$S_T^{ik, \text{iso}} = -\tilde{a} M_B (M_i^{-1} - M_k^{-1}) \quad (5.15)$$

$$S_T^{jk, \text{iso}} = -\tilde{a} M_B (M_j^{-1} - M_k^{-1}). \quad (5.16)$$

Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird die folgenden Notation eingeführt:

$$M_B (M_i^{-1} - M_k^{-1}) \equiv \delta M_{ik} \quad (5.17)$$

$$M_B (M_j^{-1} - M_k^{-1}) \equiv \delta M_{jk}. \quad (5.18)$$

Unter der Annahme, dass beide Mischungen den selben chemischen Beitrag zum Soretkoeffizienten  $S_T^{ik, \text{chem}} = S_T^{jk, \text{chem}} \equiv S_T^{\text{chem}}$  besitzen, erhält man folgende Gleichungen:

$$S_T^{ik} - S_T^{\text{chem}} = -\tilde{a} \delta M_{ik} \quad (5.19)$$

$$S_T^{jk} - S_T^{\text{chem}} = -\tilde{a} \delta M_{jk}. \quad (5.20)$$

Dividiert man nun die Gleichungen (5.19) und (5.20), so lässt sich  $\tilde{a}$  eliminieren. Man erhält:

$$\frac{S_T^{ik} - S_T^{\text{chem}}}{S_T^{jk} - S_T^{\text{chem}}} = \frac{\delta M_{ik}}{\delta M_{jk}} \equiv \Delta M, \quad (5.21)$$

wobei  $\Delta M$  wiederum nur eine vereinfachte Notation zur Übersichtlichkeit darstellt. Anhand von Gl. (5.21) lässt sich ein Ausdruck für den chemischen Beitrag  $S_T^{\text{chem}}$  finden:

$$S_T^{\text{chem}} = (S_T^{\text{ik}} - \Delta M S_T^{\text{jk}})(1 - \Delta M)^{-1} \quad (5.22)$$

Mit Gl. (5.22) kann nun völlig unabhängig von einem Wert für  $\tilde{a}$  der chemische Beitrag für zwei Mischungen ik und jk abgeschätzt werden. Dies wurde für alle möglichen Kombinationen getestet, d.h.:  $i \in \{\text{Fluor, Chlor}\}$ ,  $j \in \{\text{Chlor, Brom}\}$  ( $i \neq j$ ) mit  $k \in \{\text{Hexan, Heptan, Oktan, Dekan, Dodekan, Tetradekan, Hexadekan}\}$ . Abbildung 5.6 zeigt die aus Gl. (5.22) berechneten chemischen Beiträge ( $\blacktriangledown$ ) im Vergleich zu denen aus Abb. 5.3 ( $\circ$ ).

Die abgeschätzten chemischen Beiträge liegen jeweils im selben Lösungsmittel aufeinander, was die ursprüngliche Annahme,  $S_T^{\text{ik,chem}} = S_T^{\text{jk,chem}} \equiv S_T^{\text{chem}}$ , bestätigt. Zudem bilden die abgeschätzten chemischen Beiträge die selbe Abhängigkeit vom Alkan wie die, die aus den Messungen berechnet wurden. Erneut (vgl. Abb. 5.3) treten große Abweichungen durch die Fluorbenzol/Tetradekan- und Fluorbenzol/Hexadekan-Mischungen auf, die jedoch zur Vollständigkeit mit eingezeichnet, aber nicht weiter betrachtet werden.

Nun kann mittels Gl. (5.19) der entsprechende Wert für  $\tilde{a}$  berechnet werden:

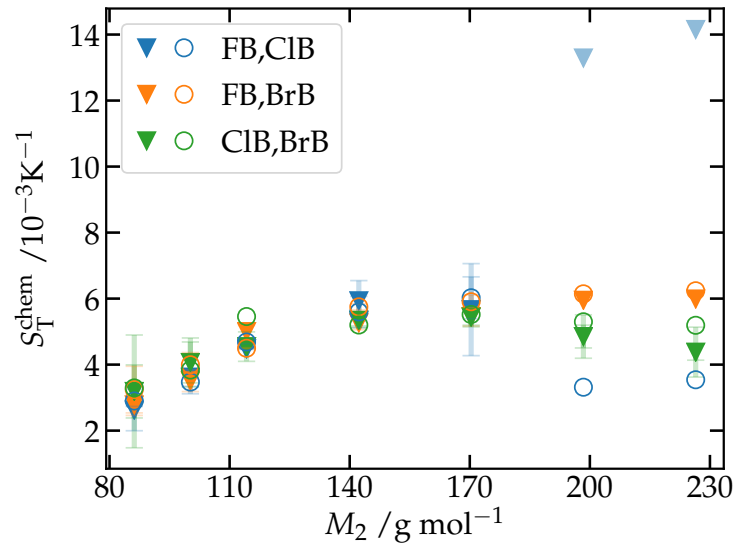
$$\tilde{a} = \frac{S_T^{\text{chem}} - S_T^{\text{ik}}}{\delta M_{\text{ik}}}. \quad (5.23)$$

Analog würde die Rechnung mit Gl. (5.20) den selben Wert für  $\tilde{a}$  liefern. Abb. 5.7 zeigt die berechneten  $\tilde{a}$ -Werte für die hier vorgestellte Abschätzung.

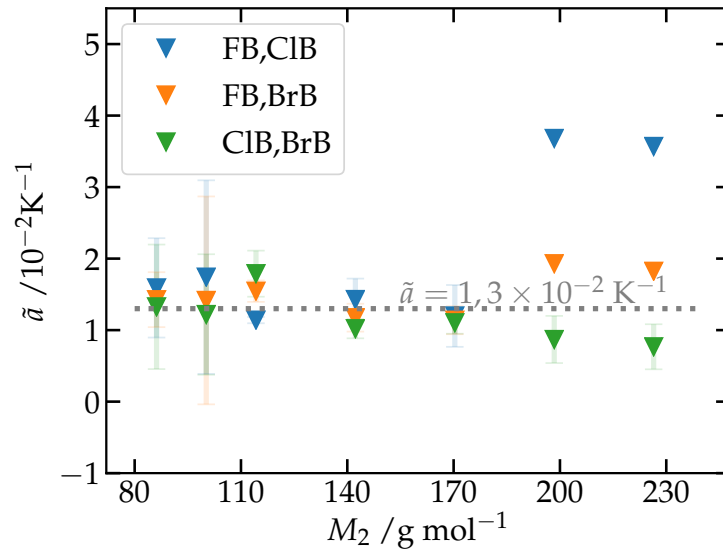
Man erkennt, dass die berechneten Werte gleichmäßig um den verwendeten Wert, hier durch eine graue Linie markiert, streuen. Verzichtet man auf die Werte für Tetradekan und Hexadekan, ergibt sich ein Mittelwert von  $\tilde{a} \approx 1,33 \times 10^{-2} \text{ K}^{-1}$ , der im Rahmen der Genauigkeit dem verwendeten Wert entspricht.

Die neuen Experimente liefern also im Bereich der Fehler die identischen Werte für den Koeffizienten  $\tilde{a}$  des Isotopenbeitrags wie die Experimente mit echter Isotopensubstitution und wie Experimente zum Pseudo-Isotopeneffekt.

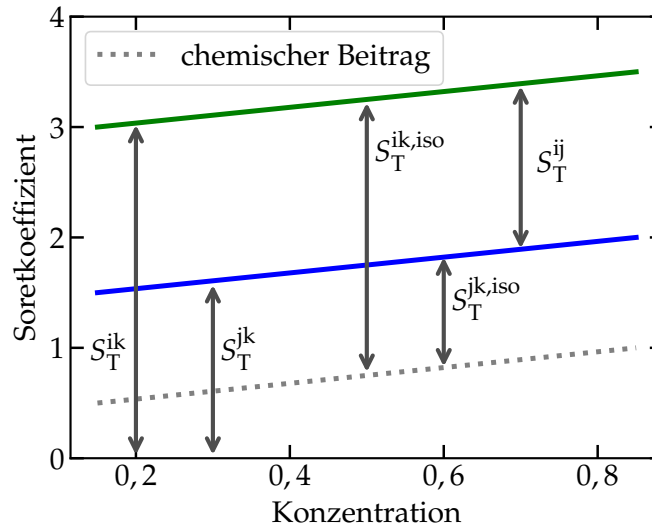




**Abbildung 5.6.:** Chemische Beiträge zum Soretkoeffizienten  $S_T^{\text{chem}}$  aus den Experimenten mittels Gl. (5.11) ( $\circ$ ) berechnet und anhand von Gl. (5.22) abgeschätzten Werte ( $\blacktriangledown$ ).  $M_2$  bezeichnet die Molmasse der Alkane (Lösungsmittel). Die Legende beschreibt die Komponenten i und j bzgl. der Gleichungen (5.13) und (5.14).



**Abbildung 5.7.:** Theoretische Werte für  $\tilde{a}$  berechnet mit Gl. (5.23) anhand der abgeschätzten chemischen Beiträge aus Abb. 5.6. Die Legende beschreibt die Komponenten i und j bzgl. der Gleichungen (5.13) und (5.14).



**Abbildung 5.8.:** Skizze zur Idee hinter Gl. (5.24). Die grüne und blaue Linie stellen hypothetische Messwerte für  $S_T^{ik}$  bzw.  $S_T^{jk}$  dar. Die graue gestrichelte Linie markiert deren gemeinsamen chemischen Beitrag ( $S_T^{ik,chem} = S_T^{jk,chem} \equiv S_T^{chem}$ ). Anhand von  $S_T^{ik} - S_T^{jk}$  kann man unter gegebenen Bedingungen ( $S_T^{chem} = 0$ ) auf  $S_T^{ij}$  schließen.

## 5.5. Additivität des Soretkoeffizienten

In den vorangegangenen Abschnitten dieses Kapitels wurde der Soretkoeffizient stets als additiv angenommen. Diese Eigenschaft soll nun im Detail getestet werden. Betrachtet man analog zu Abschnitt 5.4 zwei Mischungen ik und jk und nehme an, dass die jeweiligen chemischen Beiträge gleich seien  $S_T^{ik,chem} = S_T^{jk,chem}$ , folgt für die Differenz der Soretkoeffizienten:

$$\begin{aligned}
 S_T^{ik} - S_T^{jk} &= S_T^{ik,iso} - S_T^{jk,iso} \\
 &= -\tilde{a}M_B(M_i^{-1} - M_k^{-1}) + \tilde{a}M_B(M_j^{-1} - M_k^{-1}) \\
 &= -\tilde{a}M_B(M_i^{-1} - M_j^{-1}) \\
 &= S_T^{ij,iso}
 \end{aligned} \tag{5.24}$$

D.h. die Differenz der Soretkoeffizienten zweier Systeme ik und jk deren chemische Beiträge gleich sind, liefert den Isotopenbeitrag zum Soretkoeffizienten der Mischung ij. Nimmt man nun an, dass der chemische Beitrag dieser Mischung  $S_T^{ij,chem} = 0$  sei, so folgt:

$$S_T^{ik} - S_T^{jk} = S_T^{ij,iso} = S_T^{ij}. \tag{5.25}$$

Somit ließe sich anhand gemessener Daten und den entsprechenden Eigenschaften bzgl. der chemischen Beiträge, der Soretcoeffizient einer unbekannten Mischung quantitativ Beschreiben. Diese Idee ist Abb. 5.8 graphisch skizziert. Im Folgenden wird dieses Verfahren anhand der Halogenbenzol/Alkan-Mischungen getestet.

### Halogenbenzol/Halogenbenzol-Mischungen

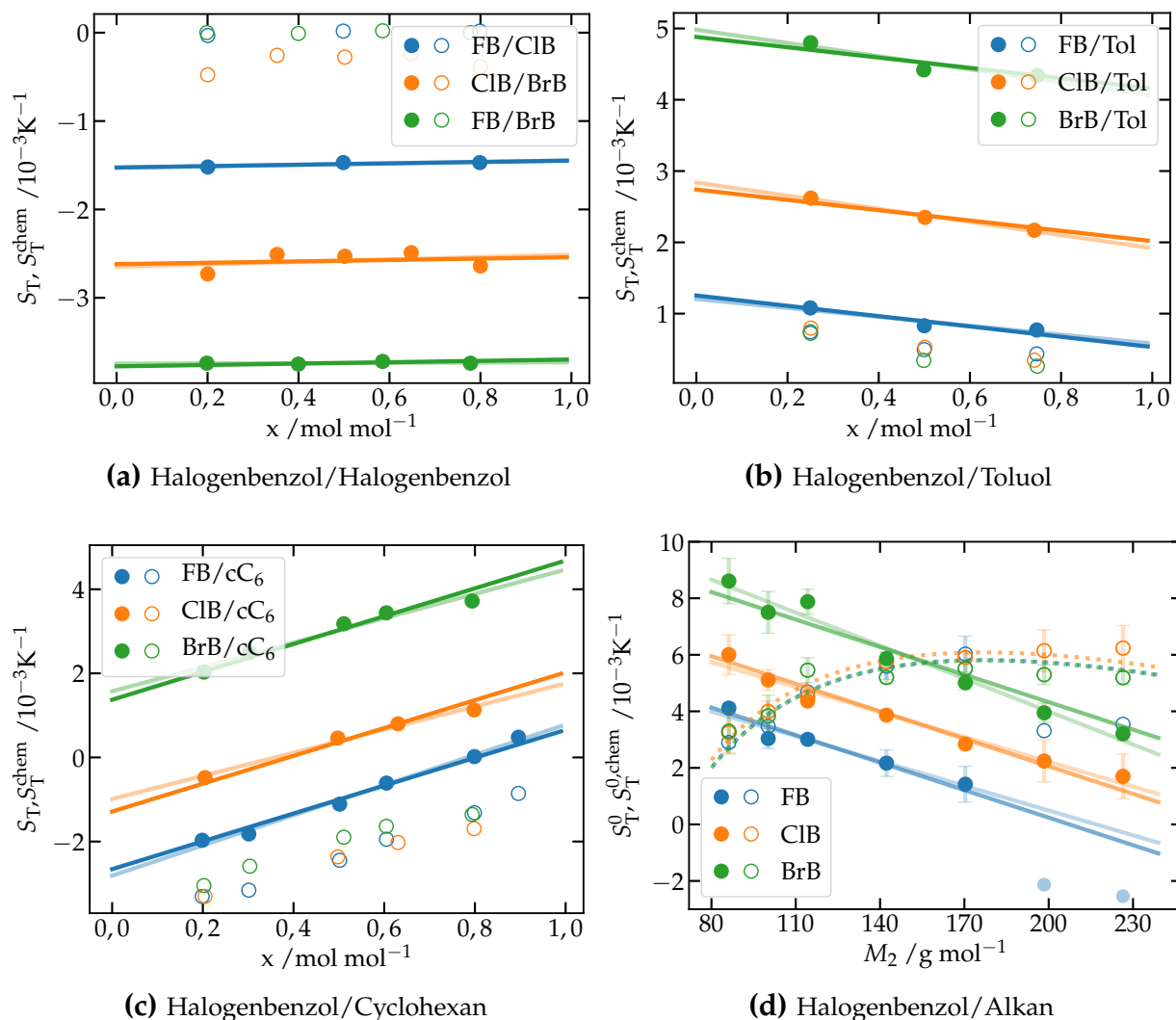
In Referenz [55] finden sich gemessene Soretcoeffizienten von den drei Halogenbenzolen Fluor-, Chlor-, und Brombenzol als Mischungen ineinander, sowie diese Halogenbenzole jeweils mit Toluol (Tol) oder Cyclohexan (cC6) gemischt. Diese Daten sind in Abb. 5.9 (a-c) gegen den Molenbruch  $x$  aufgetragen. Man erkennt hier für jedes System eine gemeinsame Konzentrationsabhängigkeit. Die eingezeichneten Geraden wurden analog zu Abb. 5.3 mittels linearer Fits, deren Steigungen gemittelt und mit konstanter Steigung erneut gefittet wurden, bestimmt. Die offenen Punkte stellen den jeweiligen chemischen Beitrag  $S_T^{\text{chem}}$  dar, welcher gemäß Gl. (5.7) bestimmt wurde. Hier zeigt sich, dass in den Systemen Halogenbenzol/Toluol, sowie in Halogenbenzol/Cyclohexan nach Abzug des Isotopenbeitrags jeweils ein gemeinsamer chemischer Beitrag zurück bleibt, wobei  $S_T^{\text{chem}}(\text{HB/Tol}) \neq S_T^{\text{chem}}(\text{HB/cC}_6)$ . Einen gemeinsamen chemischen Beitrag findet man auch im System Halogenbenzol/Halogenbenzol. Dieser beträgt  $S_T^{\text{chem}}(\text{HB/HB}) \approx 0$ , was wie zuvor erwähnt optimale Bedingungen zum Test der Additivität ist. Neben diesen Literaturdaten findet sich in Abb. 5.9 (d) die Abb. 5.3. Wie zuvor aufgezeigt, findet sich auch bei diesen Daten ein gemeinsamer chemischer Beitrag. Es sei darauf hingewiesen, dass hier keine Konzentrationsabhängigkeit wie bei (a-c) gezeigt ist, sondern die für  $x \rightarrow 0$  extrapolierten Halogenbenzol/Alkan-Daten.

Berechnet man nun die Differenz der Kurven, d.h. jeweils FB/LM – BrB/LM, FB/LM – ClB/LM und ClB/LM – BrB/LM, wobei LM das jeweils selbe Lösungsmittel (=Halogenbenzol, Toluol, Cyclohexan oder Alkan) bezeichnet, so erhält man die Daten in Tab. 5.2. Berücksichtigt man Messrauschen, sowie endliche Unterschiede der chemischen Beiträge nach Abzug der Isotopenbeiträge, so findet man hier eine gute Übereinstimmung zwischen gemessenen und vorhergesagten Soretcoeffizienten. Somit kann an dieser Stelle gezeigt werden, dass sich die Annahme der eingangs aufgezeigten Additivität bestätigen lässt.

### Alkan/Alkan-Mischungen

Nachdem nun die Soretcoeffizienten der Halogenbenzol/Halogenbenzol-Mischungen anhand der Halogenbenzol/Alkan-Mischungen vorhergesagt werden konnten, müsste  $S_T$  auch für Alkan/Alkan-Mischungen vorhergesagt werden können. Zum Vergleich finden sich gemessene Soretcoeffizienten äquimolarer Alkan/Alkan-Mischungen bei  $T = 25^\circ\text{C}$  in Referenz [89]. Damit auch hier die Additivität des Soretcoeffizienten geprüft werden kann, muss erneut gelten  $S_T^{\text{chem}} = 0$ .

Abb. 5.10 zeigt die Soretcoeffizienten (volle Symbole) verschiedener Alkan/Alkan-Mischungen, wobei die Alkane von Pentan ( $M = 72,15 \text{ g mol}^{-1}$  [89]) bis Oktadekan



**Abbildung 5.9.:** Soretcoeffizienten von Halogenbenzol/Halogenbenzol-Mischungen (a), Halogenbenzol/Toluol-Mischungen (b) und Halogenbenzol/Cyclohexan-Mischungen (c) aufgetragen gegen die Halogenbenzolkonzentration. (d) zeigt die Halogenbenzol/Alkan-Mischungen in unendlicher Verdünnung ( $x \rightarrow 0$ ) aufgetragen gegen die Molmasse des Alkans (vgl. Abb. 5.3). Die Daten in (a)-(c) sind Referenz [55] entnommen.

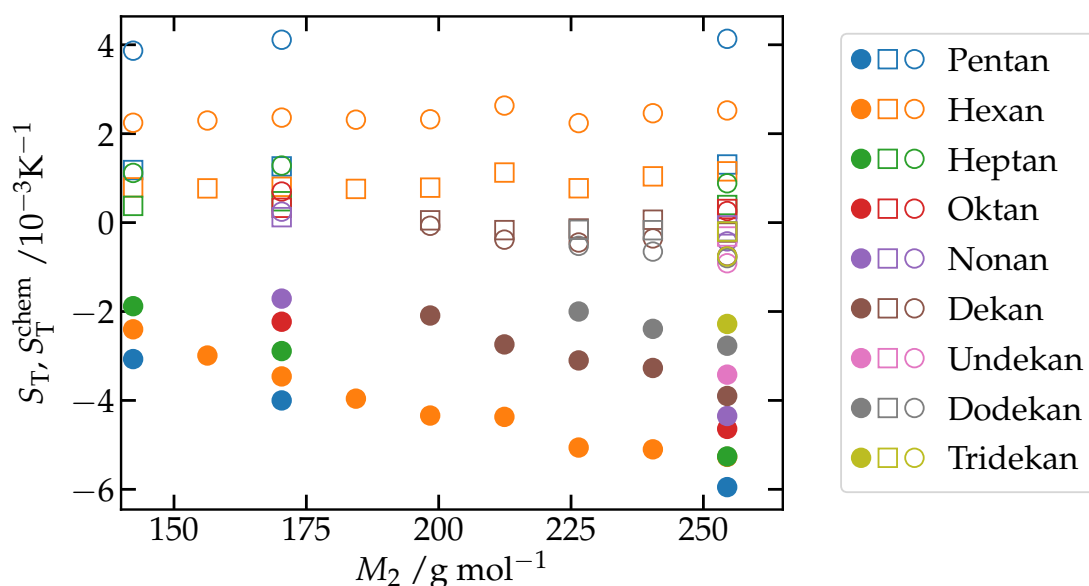
**Tabelle 5.2.:** Vergleich der experimentellen Soretkoeffizienten  $S_T$  der HB/HB-Mischungen (*fett*, [55]) mit den aus anderen Messungen vorhergesagten Werten. Angabe der Soretkoeffizienten in  $10^{-3} \text{ K}^{-1}$ .

Bestimmungsmischung	FB/BrB	FB/ClB	ClB/BrB
<b>HB/HB</b>	<b>-3,78</b>	<b>-1,53</b>	<b>-2,62</b>
HB/Tol	-3,63	-1,49	-2,14
HB/cC <sub>6</sub>	-4,03	-1,37	-2,66
HB/Alkan	-4,09	-1,82	-2,27

( $M = 254,49 \text{ g mol}^{-1}$  [90]) variieren. Die offenen Kreise in Abb. 5.10 bezeichnen den nach Gl. (5.11) berechneten chemischen Beitrag  $S_T^{\text{chem}}$ . Abgesehen von Pentan und Hexan, fallen hierbei alle chemischen Beiträge aufeinander, d.h. auch hier können die Unterschiede der Soretkoeffizienten einzig durch den Isotopeneffekt beschrieben werden. Die abweichenden Kurven für die beiden leichtesten (bei Raumbedingungen) flüssigen Alkane können in möglichen Messfehlern liegen; da jedoch in [89] keine Fehlerangabe zu finden ist, kann an dieser Stelle keine weitere Aussage getroffen werden. Weiterhin soll die Methode zur Berechnung des Isotopenbeitrags kritisch betrachtet werden, da Gl. (5.11) für starre, zyklische Moleküle, genauer Halogenbenzole, hergeleitet wurde [55]. Die offenen Quadrate in Abb. 5.10 stellen den chemischen Beitrag gemäß Gl. (5.10) dar. Hierbei erhält man für Pentan/Alkan und Hexan/Alkan eine bessere Übereinstimmung mit den chemischen Beiträgen der anderen Mischungen. Vergleicht man die unterschiedlichen  $S_T^{\text{chem}}$  nach Gl. (5.11) (offene Kreise) und Gl. (5.10) (offene Quadrate) berechnet, so zeigt sich, abgesehen von erwähnten beiden Systemen, eine gute Übereinstimmung. Dies bestätigt die Wahl von Gl. (5.11) zur Berechnung von  $S_T^{\text{chem}}$ .

Betrachtet man nun den Wert der chemischen Beiträge so zeigt sich, dass diese jeweils bei  $S_T^{\text{chem}} \approx 0$  liegen und sich somit zum Testen der Additivität des Soretkoeffizienten eignen. Die gemessenen Systeme Halogenbenzol/Alkan können auch als Alkan/Halogenbenzol aufgefasst werden. Abb. 5.11 (*oben*) zeigt die Soretkoeffizienten der äquimolaren Alkan/Halogenbenzol-Mischungen aufgetragen gegen die molare Masse der Halogenbenzole. Zur Verdeutlichung wurde das jeweilige Lösungsmittel (Halogenbenzol) durch vertikale Striche markiert. Da nicht bei  $x = 0,5$  gemessen wurde, wurden die benötigten Werte mittels Anpassung eines Polynoms (3. Ordnung) interpoliert. Die eingezeichneten Fehler in Abb. 5.11 (*a*) und (*b*) entsprechen dem jeweiligen Fehler des Messwertes bei  $c = 0,5$ .

Auch hier zeigt sich ein linearer Zusammenhang zwischen Soretkoeffizient und Molmasse des betrachteten Lösungsmittels (Halogenbenzol), welcher mittels angepasster Geraden verdeutlicht wurde. Diese Geraden können als parallel angenommen werden und sind ihrerseits entsprechend der Molmassen der Alkane aufgereiht. Die offenen Symbole stellen den nach Gl. (5.11) berechneten chemischen Beitrag  $S_T^{\text{chem}}$  dar. Die



**Abbildung 5.10.:** Soretkoeffizienten (volle Symbole) äquimolarer Alkan/Alkan-Mischungen bei  $T = 25^\circ\text{C}$  (entnommen aus [89]). Die offenen Symbole bezeichnen den chemischen Beitrag zum Soretkoeffizienten  $S_T^{\text{chem}}$  berechnet nach Gl. (5.11) ( $\circ$ ) bzw. nach Gl. (5.10) ( $\square$ ). Die Legende markiert Komponente 1 der Mischungen.

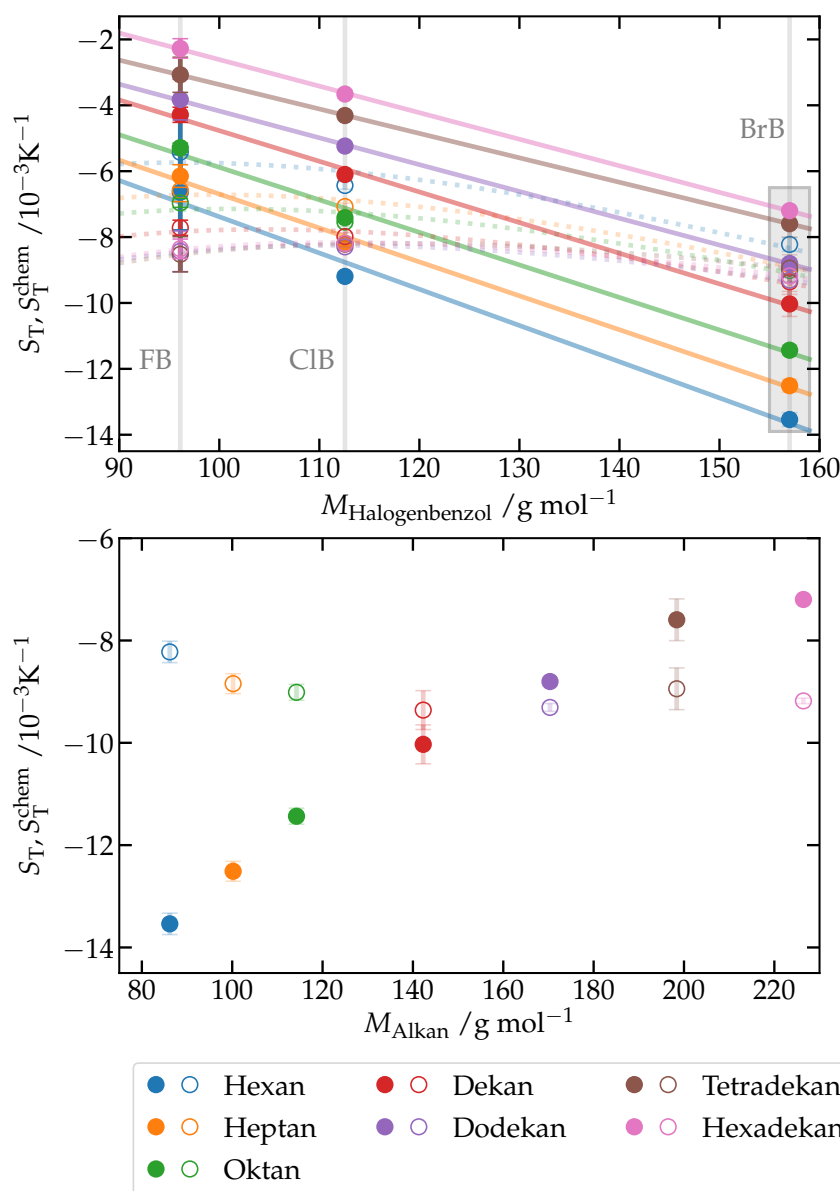
gestrichelten Linien wurden durch Subtraktion des Isotopenbeitrags von den Fitgeraden berechnet. Man erkennt, dass die chemischen Beiträge der kürzeren Alkane (Hexan, Heptan und Oktan) in Fluorbenzol noch deutlich variieren, die längeren Alkane jedoch gut übereinstimmen. Ähnliches gilt für Alkane in Chlorbenzol. Wird Brombenzol als Lösungsmittel für die Alkane betrachtet, so liegt jeweils eine sehr gute Übereinstimmung der chemischen Beiträge vor, mit Hexan als einzige Ausnahme. Daher sollen diese Werte zum weiteren Vorgehen verwendet werden. Abb. 5.11 (unten) zeigt  $S_T$  und  $S_T^{\text{chem}}$  der Alkan/Brombenzol-Mischungen. Hier ist nochmals deutlich ersichtlich, dass die chemischen Beiträge nahezu unabhängig von der Mischung sind, im Vergleich dazu jedoch die Werte des Soretkoeffizienten deutlich variieren.

Es werden nun die Differenzen aller möglichen Kombinationen von Soretkoeffizienten betrachtet um nach Gl. (5.24)  $S_T$  der Alkan/Alkan-Mischungen vorherzusagen. Somit wird erwartet, dass z.B.  $S_T(\text{Hexan/Brom}) - S_T(\text{Heptan/Brom}) = S_T(\text{Hexan/Heptan})$  ergibt. Abb. 5.12 zeigt diese vorhergesagten Soretkoeffizienten ( $\blacksquare$ ) zusammen mit den experimentellen Werten aus Abb. 5.10 ( $\bullet$ ). Die Farben bezeichnen hierbei Komponente 1, die Molmasse auf der x-Achse hingegen steht für Komponente 2. Anhand der Alkan/Brombenzol-Daten lassen sich wesentlich mehr Kombination vorhersagen als in [89] angegeben mit jedoch einigen Überschneidungen. Sowohl die vergleichbaren Werte, als auch der Kurvenverlauf in der Gänze stimmen überein. Einzig die Reihe Hexan/Alkan weicht etwas von den gemessenen Daten ab. Erklären lässt sich diese

Abweichung durch den bereits erwähnten Unterschied des chemischen Beitrages der Hexan/Brombenzol-Mischung.

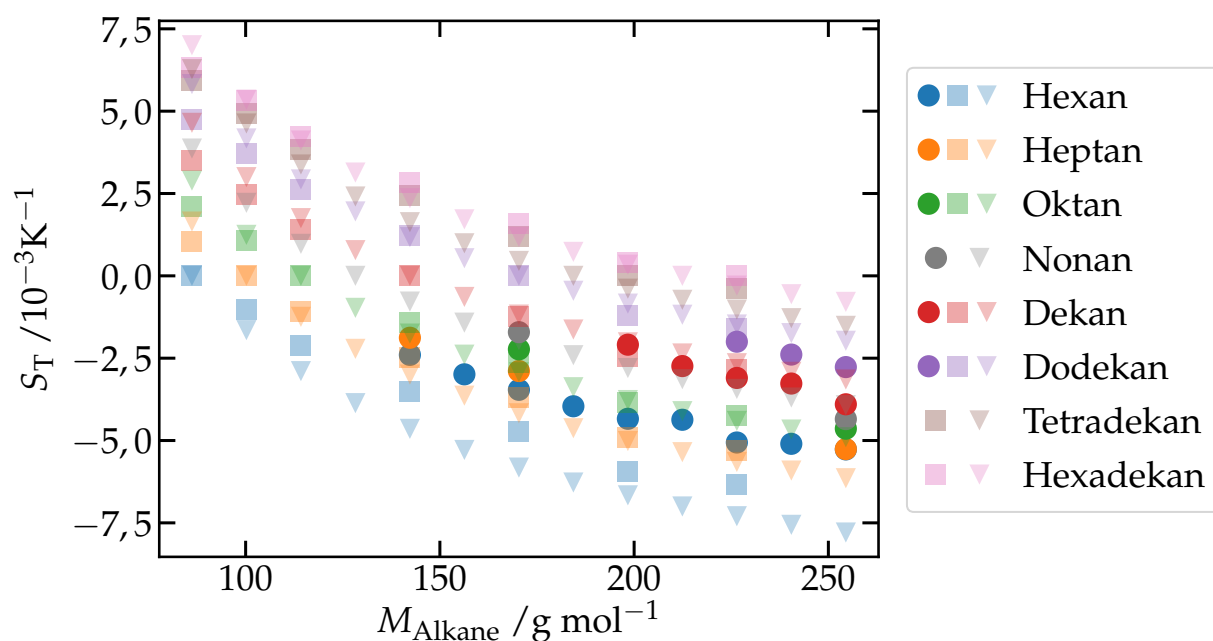
Zusätzlich zu den experimentellen Daten und den anhand der Differenzen der Soretcoeffizienten der Alkan/Brombenzol-Mischungen berechneten Werte, wurden auch die reinen Isotopenbeiträge gemäß Gl. (5.11) der Alkan/Alkan-Mischungen mit in Abb. 5.12 eingezeichnet (▼). Nach Gl. (5.24) sollte  $S_T^{\text{iso}} \approx S_T$  ergeben, da die chemischen Beiträge, wie in Abb. 5.10 gezeigt, annähernd verschwinden,  $S_T^{\text{chem}} \approx 0$ .

Auch hier zeigt sich eine deutliche Übereinstimmung mit dem gemessenen und vor allem auch mit den vorhergesagten Soretcoeffizienten. Die reinen Isotopenbeiträge der Hexanreihe weichen deutlich von den Literaturdaten ab, stimmen jedoch annähernd mit den vorhergesagten überein.



**Abbildung 5.11.:** Soretkoeffizienten der Alkan/Halogenbenzol-Mischungen (volle Symbole) bei  $x = 0,5$  gegen die molare Masse der Halogenbenzole aufgetragen (*oben*). Die offenen Symbole bezeichnen die chemischen Beiträge  $S_T^{\text{chem}}$  gemäß Gl. (5.11). Die eingezeichneten Geraden (durchgezogene Linien) stellen Fitgeraden an  $S_T$  dar und die gestrichelten Linien beschreiben den Verlauf der chemischen Beiträge. Diese Kurven wurden durch Subtraktion des Isotopenbeitrags von den Fitgeraden erstellt. Das graue Rechteck markiert die im Folgenden betrachteten Daten der Alkan/Brombenzol-Mischungen. Diese sind (*unten*) gegen die Molmasse des Alkans (hier Komponente 1) nochmals zur Verdeutlichung dargestellt. Ebenfalls finden sich auch hier die entsprechenden chemischen Beiträge  $S_T^{\text{chem}}$  als offene Symbole wieder. Die Farben in beiden Darstellungen beziehen sich jeweils auf das Alkan (siehe Legende).





**Abbildung 5.12.:** Soretkoeffizienten der Alkan/Alkan-Mischungen. (●) bezeichnet die Daten aus Abb. 5.10. (■) stellt die anhand der Alkan/Brombenzol-Mischungen berechneten Soretkoeffizienten dar und (▼) repräsentiert die reinen Isotopenbeiträge  $S_T^{\text{iso}}$  der Alkan/Alkan-Mischungen gemäß Gl. (5.11). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf eine Angabe des Fehlers verzichtet, welcher bei (■)  $\leq 10\%$  liegt. Die berechneten Daten (▼) wurden theoretisch berechnet und gelten daher als fehlerfrei. Die verwendeten Literaturdaten (●) finden sich ohne Fehlerangabe in [89]. Komponente 1 wird durch die Legende beschrieben und die angegebenen Molmassen sind die von Komponente 2.

## 5.6. Kurzzusammenfassung

Dieses Kapitel befasste sich mit dem Isotopeneffekt, welcher in seiner ursprünglichen Form zur Beschreibung von binären Isotopenmischungen, entwickelt wurde. Hierbei spielen im Wesentlichen die Masse und die Trägheitsmomente der Moleküle eine Rolle. Im Falle von Pseudo-Isotopen setzt sich der Soretkoeffizient aus dem Isotopenbeitrag  $S_T^{\text{iso}}$  und einen zusätzlichen chemischen Beitrag  $S_T^{\text{chem}}$  zusammen.

Nach der historischen Entwicklung des Isotopeneffekts, wurde eine vereinfachte Gleichung zur Beschreibung des Isotopenbeitrags vorgeschlagen, welche im Wesentlichen auf eine explizite Angabe der Trägheitsmomente verzichtet. Dies war nötig, da eine Komponente der betrachteten Mischungen jeweils aus einem Alkan, also einer linearen Kette mit beliebiger Konformation und somit unterschiedlichen Trägheitsmomenten, bestand.

Die jeweils zweite Mischungskomponente hierzu war entweder ein Halogenbenzol (Fluor-, Chlor oder Brombenzol) oder ein Naphthalinderivat (Methyl- oder Bromnaphthalin). Somit wurden in dieser Arbeit erstmals Mischungen im Rahmen des Pseudo-Isotopeneffekts betrachtet, wobei die Moleküle keinerlei Ähnlichkeit aufweisen.

Es konnte gezeigt werden, dass die Halogenbenzol/Alkan-Mischungen, sowie die Naphthalinderivat/Alkan-Mischungen im verdünnten Bereich einen jeweils gemeinsamen chemischen Beitrag besitzen und die unterschiedlichen Soretkoeffizienten somit einzig durch den Isotopenbeitrag variieren.

Weiterhin konnte auch der Isotopenbeitrag direkt aus den Experimenten bestimmt werden und daraus der Koeffizient  $\tilde{a}$  für diese Systeme ermittelt werden. Hierbei zeigte sich eine Übereinstimmung mit den Literaturdaten von anderen Mischungen.

Abschließend wurde auch die Additivität des Soretkoeffizienten im Rahmen des Pseudo-Isotopeneffekts anhand eigener Messergebnisse zusammen mit Literaturdaten untersucht und verifiziert.

## 6. Thermophobizitäten

Neben dem (Pseudo-)Isotopeneffekt existiert ein weiteres phänomenologisches Modell zur Beschreibung und Vorhersage von Soretkoeffizienten äquimolarer binärer Mischungen. Hierbei kann einer Substanz eine Tendenz zur kalten Seite zu wandern zugeordnet werden. Diese Kälteaffinität oder *Thermophobizität* ist eine Eigenschaft der Reinsubstanz und somit unabhängig von dem Mischungspartner. Innerhalb einer Mischung gibt die Differenz der Thermophobizitäten der Komponenten die Überführungswärme an, welche in direkter Verbindung mit dem Soretkoeffizienten steht. Dieses Modell wurde an verschiedenen äquimolaren Mischungen entwickelt und erfolgreich getestet [91, 92]. Weiterhin ist in Verbindung mit der Theorie über den *Soreteffekt in molekularen Mischungen* nach MOROZOV [17] nicht nur eine Interpretation dieser additiven Einzelkomponenteneigenschaften gegeben, sondern auch die Möglichkeit aufgezeigt die Konzentrationsabhängigkeit des Soretkoeffizienten zu beschreiben. Die im Rahmen dieser Arbeit gewonnen Daten (28 Mischungen) sollen nun zum einen die bestehende Datenbank an Thermophobizitäten erweitern und zum anderen erneut das Modell auf Gültigkeit testen.

In diesem Kapitel wird zunächst eine theoretische Einführung im Rahmen der Nichtgleichgewichts-Thermodynamik gegeben die den Zusammenhang des Soretkoeffizienten mit der Überführungswärme der Mischung beschreibt. Anschließend folgt die oben genannte Interpretation anhand der Theorie nach MOROZOV. Weiterhin werden die nötigen Größen, Aktivitätskoeffizient und thermodynamischer Faktor, eingeführt und für die betrachteten Systeme und Mischungen berechnet. Im Anschluss wird mit den neuen Messungen die Datenbank erweitert, sowie die bisherigen Aussagen des Modells überprüft. Teile dieses Kapitels finden sich in Referenz [63] publiziert.

### 6.1. Grundlagen

Die nachfolgenden Beschreibungen lehnen sich an das Buch von DE GROOT und MAZUR [18] sowie die Dissertation und Veröffentlichungen von HARTMANN [86, 91, 92] an.

#### 6.1.1. Soretkoeffizient und Überführungswärme

In Kapitel 2 wurden bereits die Flüsse  $J_k$  und  $J'_q$  eingeführt, die den Massen- bzw. reduzierten Wärmefluss im Schwerpunktsystem (baryzentrisches System) beschreiben.

Die absoluten Flüsse im Laborsystem können geschrieben werden als [18]:

$$J_{k,\text{abs}} = \rho_k v_k = J_k + \rho_k v \quad (6.1)$$

$$J_{q,\text{abs}} = J'_q + \sum_{k=1}^n h_k \rho_k v_k. \quad (6.2)$$

$v$  steht hierbei für die baryzentrische Geschwindigkeit  $v = \sum_{k=1}^n (\rho_k v_k) \rho^{-1}$  und  $v_k, \rho_k$  für die Geschwindigkeit bzw. Dichte der Komponente  $k$  ( $k = 1, 2, \dots, n$ ).  $J'_q$  ist invariant unter dem Wechsel des Bezugssystems [18]. Die absoluten (reduzierten) Überführungswärmen  $Q'_{k,\text{abs}}$ , sowie die reduzierten Überführungswärmen  $Q'^*_k$  sind für ein System mit gleichförmiger Temperaturverteilung ( $\nabla T = 0$ ) wie folgt definiert [18]:

$$J'_q = \sum_{k=1}^{n-1} Q'^*_k J_k = \sum_{k=1}^n Q'_{k,\text{abs}} J_{k,\text{abs}} \quad (6.3)$$

$$Q'^*_k = Q'_{k,\text{abs}} - Q'_{n,\text{abs}} \quad (6.4)$$

Hierbei sei erneut darauf hingewiesen, dass bei einer  $n$ -komponentigen Mischung lediglich  $n - 1$  unabhängige Komponenten vorliegen. Betrachtet man nun den binären Fall ( $n = 2$ ) und setzt Gl. (6.3) mit (2.20) gleich und verwendet (2.21), so erhält man einen Zusammenhang zwischen den reduzierten Überführungswärmen und den Onsager-Koeffizienten:

$$Q'^*_1 = \frac{L_{q1}}{L_{11}}, \quad (6.5)$$

wobei die bereits in Kapitel 2 erwähnte Reziprozitätsbeziehung  $L_{1q} = L_{q1}$  gilt. Unter Verwendung der Definitionen des Diffusions- und Thermodiffusionskoeffizienten nach Gl. (2.25) und Gl. (2.24), sowie  $S_T = D_T/D$  erhält man:

$$S_T = \frac{Q'^*_1}{c_1 T (\partial \mu_1 / \partial c_1)_{p,T}} \quad (6.6)$$

### Wechsel von spezifischen zu molaren Größen

Die in Gl. (6.6) enthaltenen spezifischen Größen werden im Folgenden in molare Größen umgeschrieben. Der Zusammenhang von Massenbruch  $c$  und Molenbruch  $x$  erhält man durch:

$$c_k = \frac{x_k M_k}{x_1 M_1 + x_2 M_2}. \quad (6.7)$$

Das molare chemische Potential  $\tilde{\mu}_k$  der Komponente  $k$  ergibt sich aus  $\tilde{\mu}_k = \mu_k M_k$ . Die Ableitung  $(\partial \mu_1 / \partial c_1)_{p,T}$  kann umgeschrieben werden gemäß:

$$\left( \frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \right)_{p,T} = \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial c_1} \right)_{p,T} \left( \frac{\partial c_1}{\partial x_1} \right)_{p,T} \stackrel{(6.7)}{=} \frac{M_1 M_2}{(x_1 M_2 + x_2 M_2)^2} \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial c_1} \right)_{p,T} = \frac{c_1 c_2}{x_1 x_2} \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial c_1} \right)_{p,T} \quad (6.8)$$

Somit lässt sich der Nenner von Gl. (6.6) bereits in molaren Größen ausdrücken und man erhält:

$$S_T = \frac{M_1 M_2}{x_1 (x_1 M_1 + x_2 M_2)} \frac{Q_1'^*}{T (\partial \tilde{\mu}_1 / \partial x_1)_{p,T}}. \quad (6.9)$$

Um den Zähler von Gl. (6.6) in molaren Größen zu erhalten führt man zunächst die *molare absolute reduzierte Überführungswärme*  $\tilde{Q}_{k,abs}'^* = Q_{k,abs}'^* M_k$  ein. Nach [18] gilt der Zusammenhang  $\sum_{k=1}^n Q_{k,abs}'^* \rho_k = 0$ , mit  $\rho_k = \rho c_k$ . Hierdurch lässt sich schreiben:

$$Q_{2,abs}'^* = -\frac{c_1}{c_2} Q_{1,abs}'^*. \quad (6.10)$$

Setzt man Gl. (6.10) in (6.4) ein und verwendet (6.7) ergibt sich:

$$Q_1'^* = \left(1 + \frac{x_1}{x_2}\right) \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{M_1 M_2} \tilde{Q}_{1,abs}'^*. \quad (6.11)$$

Die Gibbs-Duhem- Gleichung nach [93] lautet:

$$x_1 \tilde{Q}_{1,abs}'^* + x_2 \tilde{Q}_{2,abs}'^* = 0 \Leftrightarrow x_1 x_2^{-1} = -\tilde{Q}_{2,abs}'^* (\tilde{Q}_{1,abs}'^*)^{-1}. \quad (6.12)$$

Einsetzen von Gl. (6.12) in (6.11) liefert dann:

$$Q_1'^* = \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{M_1 M_2} (\tilde{Q}_{1,abs}'^* - \tilde{Q}_{2,abs}'^*). \quad (6.13)$$

Der Ausdruck für den Soretkoeffizienten nach Gl. (6.6) lässt sich nun mit molaren Größen wie folgt beschreiben:

$$S_T = \frac{\tilde{Q}_{1,abs}'^* - \tilde{Q}_{2,abs}'^*}{T x_1 (\partial \tilde{\mu}_1 / \partial x_1)_{p,T}}. \quad (6.14)$$

### Chemisches Potential und thermodynamischer Faktor

Weiterhin lässt sich die Ableitung des chemischen Potentials in Gl. (6.14) umschreiben. Allgemein kann das chemische Potential in der Form:

$$\tilde{\mu}_k = \tilde{\mu}_k^0 + RT \ln x_k + RT \ln \gamma_k \quad (6.15)$$

geschrieben werden, mit Temperatur  $T$  und universeller Gaskonstante  $R$  [94]. Hierbei bezeichnet der erste Term das chemische Potential der Reinsubstanz  $k$ , der zweite Term den Beitrag der Komponente  $k$  zur idealen Mischung. Der dritte Term stellt einen zusätzlichen Beitrag zur Beschreibung einer realen Mischung dar.  $\gamma_k$  beschreibt hierbei den *Aktivitätskoeffizienten*. Dieser liefert im Falle der Reinsubstanz ( $x \rightarrow 1$ ) keinen

Beitrag, d.h.  $\lim_{x_k \rightarrow 1} \gamma_k = 1$ . Somit lässt sich die Ableitung in Gl. (6.14) umschreiben gemäß:

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial \tilde{\mu}_1}{\partial x_1} \right)_{p,T} &= RT \left( \frac{1}{x_1} + \frac{1}{\gamma_1} \left( \frac{\partial \gamma_1}{\partial x_1} \right)_{p,T} \right) = \\ &= \frac{1}{x_1} RT \left( 1 + \left( \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \ln x_1} \right)_{p,T} \right) \end{aligned} \quad (6.16)$$

Der Faktor  $(1 + (\partial \ln \gamma_1 / \partial \ln x_1)_{p,T})$  wird in der Literatur häufig als *thermodynamischer Faktor* bezeichnet.

Setzt man nun Gl. (6.16) in (6.14) ein, so erhält man für den Soretkoeffizienten:

$$S_T = \frac{\tilde{Q}'_{1,abs} - \tilde{Q}'_{2,abs}}{RT^2 \left( 1 + \left( \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \ln x_1} \right)_{p,T} \right)} \quad (6.17)$$

Der Zähler in Gl. (6.17) enthält eine Differenz die einzig von den Reinstoffen abhängt und somit keinen Mischungsbeitrag enthält, wohingegen der Nenner eine Eigenschaft der Mischung darstellt. Da die Substanz mit dem größeren  $\tilde{Q}'_{i,abs}$  eine höhere Tendenz zeigt ins Kalte zu wandern, wird diese Größe auch als *Kälteaffinität* oder *Thermophobizität* bezeichnet [91].

### 6.1.2. Interpretation der Überführungswärmen

Diese Beobachtung kann im Rahmen der bereits erwähnten Theorie nach MOROZOV interpretiert werden. Hierbei lässt sich der Soretkoeffizient nach [17] in zwei additive Anteile zerlegen:

$$S_T = S_T^{pur} + S_T^{mix}. \quad (6.18)$$

Der erste Term  $S_T^{pur}$  beinhaltet dabei Beiträge, welche lediglich von den einzelnen Reinsubstanzen stammen, wohingegen  $S_T^{mix}$  die Mischungseffekte beschreibt. Diese beiden Beiträge werden nun einzeln betrachtet. Der Teil der durch die reinen Komponenten beschrieben wird ( $S_T^{pur}$ ) ist abhängig von den Moleküldurchmessern  $d_i$ , sowie den Wechselwirkungsparametern  $a_i$ , mit jeweils  $i = 1, 2$ , und dem Volumenbruch des Lösungsmittels  $\eta'$ ,  $S_T^{pur} = S_T^{pur}(d_1, d_2, a_1, a_2, \eta')$ . Nach [91] kann  $S_T^{pur}$  als Differenz einer thermodynamischen Eigenschaft  $F$  geschrieben werden in der Form:

$$S_T^{pur} = F(d_1, d_2, a_1, a_2, \eta') - F(d_2, a_2, \eta'), \quad (6.19)$$

wobei diese Differenz aus einem Term der Mischung und einem Term der Eigenschaften des reinen Lösungsmittels besteht. Nimmt man im Folgenden an, dass die Moleküle der Mischung ähnliche Größe und Wechselwirkungsparameter haben, d.h.  $d_1 \approx d_2, a_1 \approx a_2$ ,

so kann für den Fall einer Mischung von Komponente 1 in Komponente 2 entsprechend eine Taylorreihe geschrieben werden. Diese hat in niedrigster Ordnung die Form:

$$S_{T,1in2}^{pur} = A(d_1 - d_2) + B(a_1 - a_2) \quad (6.20)$$

wobei der Index '1in2' nochmals die Betrachtungsweise der Mischung darstellt. Die Koeffizienten  $A$  und  $B$  hängen dabei einzig von Lösungsmiteleigenschaften ab. Da nach Annahme die Durchmesser und Wechselwirkungsparameter ähnlich sind und somit deren Differenzen gering, können die Koeffizienten als eine Art Mittelwert für beide Komponenten angesehen werden [91, 92]. Analog erhält man bei der Betrachtung von Komponente 2 in Komponente 1  $S_{T,2in1}^{pur} = A(d_2 - d_1) + B(a_2 - a_1)$ , mit den selben Koeffizienten  $A$  und  $B$ . Interpoliert man nun im Molenbruch linear zwischen diesen beiden Fällen kann für Komponente 1 geschrieben werden:

$$\begin{aligned} S_{T,1}^{pur} &= A(d_1 - d_2) + B(a_1 - a_2) = \\ &= Ad_1 + Ba_1 - (Ad_2 + Ba_2) \equiv f_1 - f_2, \end{aligned} \quad (6.21)$$

mit  $f_i = Ad_i + Ba_i$ ,  $i=1, 2$ .

Der zweite Term von Gl. (6.18) kann nach [92] im Falle einer verdünnten Mischung von Komponente 1 in Komponente 2 ('1in2') bzw. entsprechend umgekehrt ('2in1') geschrieben werden als:

$$S_{T,1in2}^{mix} \approx C\delta V_1 \quad (6.22)$$

$$S_{T,2in1}^{mix} \approx C\delta V_2 \quad (6.23)$$

Wobei  $\delta V_i = (\partial V^E / \partial x_i)_{x_i \rightarrow 0}$  den Defekt des molaren Volumens der Komponente  $i$  und  $V^E$  das Exzessvolumen der Mischung bezeichnet.  $C$  kann, wie  $A$  und  $B$ , als mittlere Größe beider Komponenten betrachtet werden [92]. Analog zu Gl. (6.21) erhält man auch hier bei entsprechender Interpolation

$$S_{T,1}^{mix} \approx C\delta V_1. \quad (6.24)$$

Im Gegensatz zu  $S_{T,1}^{pur}$  kann  $S_{T,1}^{mix}$  nicht in eine additive Form der Komponenteneigenschaften zerlegt werden. Gl. (6.18) kann mittels Gl. (6.21) und Gl. (6.24) geschrieben werden als:

$$S_T = f_1 - f_2 + C \frac{\partial V^E}{\partial x_1} \quad (6.25)$$

Auf Grund der Definition des Soretkoeffizienten  $S_T = D_T / D$ , muss für beliebige Konzentrationen der im Diffusionskoeffizient enthaltene thermodynamische Faktor noch hinzugefügt werden. Somit liegt nun die allgemeine Form für den Soretkoeffizienten vor:

$$S_T = \frac{f_1 - f_2 + C \left( \frac{\partial V^E}{\partial x_1} \right)}{1 + \left( \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \ln x_1} \right)_{p,T}}. \quad (6.26)$$

Ein Vergleich von Gl. (6.17) mit (6.26) zeigt:

$$\tilde{Q}'_{1,\text{abs}} - \tilde{Q}'_{2,\text{abs}} = RT^2(f_1 - f_2 + C \left( \frac{\partial V^E}{\partial x_1} \right)) \quad (6.27)$$

Allgemein ist  $V^E$  eine im Wesentlichen symmetrische Funktion um  $x = 0,5$  (siehe Abb. 6.6), d.h.  $(\partial V_1^E / \partial x_1)_{x_1=0,5} \approx 0$  an dieser Stelle. Somit lässt sich Gl. (6.27) im Falle einer äquimolaren Mischung wie folgt schreiben:

$$\tilde{Q}'_{1,\text{abs}} - \tilde{Q}'_{2,\text{abs}} = RT^2 f_1 - RT^2 f_2 \quad (6.28)$$

und es lassen sich die Terme  $f_i$  direkt mit den Überführungswärmen identifizieren:

$$f_i = \frac{\tilde{Q}'_{i,\text{abs}}}{RT^2} \quad \text{bzw.} \quad \tilde{Q}'_{i,\text{abs}} = f_i RT^2. \quad (6.29)$$

Zur vereinfachten Notation wird im Folgenden  $\tilde{Q}'_{i,\text{abs}} \equiv Q_i$  verwendet. Diese Thermophobizitäten lassen sich somit durch äquimolare Mischungen bestimmen (siehe Abschnitt 6.3). Im Bereich anderer Konzentrationen ( $x \neq 0,5$ ) verschwindet die Ableitung des Exzessvolumens in Gl. (6.27) im Allgemeinen jedoch nicht. Dieser Term kann genutzt werden, um die Konzentrationsabhängigkeit des Soretkoeffizienten zu beschreiben. Hierzu sei die Überführungswärme nun allgemein als  $Q \equiv Q_1 - Q_2$  bezeichnet. Betrachtet man zwei unterschiedliche Konzentrationen  $x_1 = x_1^a$  und  $x_1 = x_1^b$  und die Differenz der Überführungswärmen  $\delta Q$ , so kann mittels Gl. (6.27) geschrieben werden:

$$\begin{aligned} \delta Q &= Q(x_1^a) - Q(x_1^b) = \\ &= RT^2 \left\{ \left[ f_1 - f_2 + C \left( \frac{\partial V^E}{\partial x_1} \right)_{x_1^a} \right] - \left[ f_1 - f_2 + C \left( \frac{\partial V^E}{\partial x_1} \right)_{x_1^b} \right] \right\} \\ &= RT^2 C \left\{ \left( \frac{\partial V^E}{\partial x_1} \right)_{x_1^a} - \left( \frac{\partial V^E}{\partial x_1} \right)_{x_1^b} \right\} \equiv RT^2 C \delta V \end{aligned} \quad (6.30)$$

Ebenfalls kann  $\delta Q$  mittels Gl. (6.17) ausgedrückt werden:

$$\delta Q = RT^2 \left\{ \left[ S_T \left( 1 + \left( \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \ln x_1} \right)_{p,T} \right) \right]_{x_1^a} - \left[ S_T \left( 1 + \left( \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \ln x_1} \right)_{p,T} \right) \right]_{x_1^b} \right\} \quad (6.31)$$

Somit kann durch Gl. (6.30) und (6.31) die Konzentrationsabhängigkeit des Soretkoeffizienten beschrieben werden. Dies wird in Abschnitt 6.4 näher betrachtet.

## 6.2. Thermodynamischer Faktor

Um die Überführungswärmen nach Gl. (6.17) berechnen zu können benötigt man den darin enthaltenen thermodynamischen Faktor  $(1 - (\partial \ln \gamma_1 / \partial \ln x_1)_{p,T})$  und somit den Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_1$ .



In der Literatur finden sich verschiedene Modelle mit deren Hilfe Aktivitätskoeffizienten berechnet werden können. Hierbei gibt es Modelle die entsprechende Zustandsgleichungen beschreiben wie beispielsweise PC-SAFT (*perturbed-chain statistical associating fluid theory*) [95] oder Gruppenbeitragsmodelle wie ASOG (*analytical solution of groups*) [96], NRTL (*non random two-liquid equation*) [97], UNIQUAC (*universal quasichemical*) [98] und die darauf aufbauende Methode UNIFAC (*universal quasichemical functional group activity coefficients*) [99, 100]. Letztere, bzw. deren Erweiterung *modified UNIFAC* [101, 102, 103] (kurz: mod. UNIFAC), wurde in dieser Arbeit, in Kooperation mit der TU Dortmund (Arbeitsgruppe Sadowski) und in Analogie zu [86], verwendet um die Aktivitätskoeffizienten zu berechnen.

Bei (mod.) UNIFAC handelt es, wie bereits erwähnt, sich um eine Gruppenbeitragsmethode. Hierbei wird angenommen, dass Moleküle aus funktionellen Gruppen bestehen und die physikalischen Eigenschaften eines Fluids die Summe der Beiträge dieser Gruppen ist. Der Vorteil dieser Methode liegt darin, dass man mit verhältnismäßig wenigen Gruppen eine Vielzahl von Molekülen und Mischungen beschreiben kann. Hierzu sind lediglich physikalische Eigenschaften der Gruppe und deren Wechselwirkung untereinander nötig. Die entsprechenden Parameter hierfür findet man in der *Dortmund Data Bank* [104].

### 6.2.1. Bestimmung des Aktivitätskoeffizienten

Mittels mod. UNIFAC kann der Aktivitätskoeffizient einer Flüssigkeit für nicht-elektrolytische Systeme als Funktion der Konzentration und Temperatur bestimmt werden [102]. Allgemein wird  $\gamma_i$  in eine Summe aus einem *kombinatorischen* Anteil  $\gamma_i^c$  und einen *Restanteil*  $\gamma_i^r$  zerlegt. Hierbei bezeichnet  $i$  die betrachtete Komponente (Molekül).

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^c + \ln \gamma_i^r \quad (6.32)$$

Die physikalischen Unterschiede, Größe und Form der Moleküle, werden im kombinatorischen Anteil einbezogen, welcher die Exzessentropie repräsentiert. Der Restanteil entspricht der Exzessenthalpie, die aus den Wechselwirkungen zwischen den Molekülen resultiert. Im Folgenden werden die beiden Anteile separat betrachtet, beginnend mit dem kombinatorischen Anteil. Dieser ist temperaturunabhängig und wird anhand der van der Waals Volumen ( $R_k$ ) und Oberflächen ( $Q_k$ ) der funktionellen Gruppen berechnet:

$$\ln \gamma_i^c = 1 - V_i' + \ln V_i' - 5q_i \left[ 1 - \frac{V_i}{F_i} + \ln \left( \frac{V_i}{F_i} \right) \right], \quad (6.33)$$

mit  $j = 1, 2, \dots, n$  bei einer Mischung aus  $n$  Komponenten. Die Hilfsgrößen  $V'_i$ ,  $V_i$  und  $F_i$  sind definiert über:

$$V'_i = \frac{r_i^{3/4}}{\sum_j x_j r_j^{3/4}} \quad (6.34)$$

$$V_i = \frac{r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (6.35)$$

$$F_i = \frac{q_i}{\sum_j x_j q_j}. \quad (6.36)$$

Hierbei bezeichnen  $r_i$  und  $q_i$  die relativen van der Waals Volumen bzw. Oberflächen von Molekül  $i$ , welche sich durch die entsprechenden Eigenschaften der strukturellen Gruppe wie folgt berechnen:

$$r_i = \sum_k \nu_k^{(i)} R_k \quad (6.37)$$

$$q_i = \sum_k \nu_k^{(i)} Q_k, \quad (6.38)$$

wobei  $\nu_k^{(i)}$  die Anzahl der Untergruppen  $k$  von Komponente  $i$  bezeichnet. Der Restanteil  $\gamma_i^r$  wird anhand von Gruppenaktivitätskoeffizienten der Gruppe  $k$  ( $\Gamma_k$ ) und der der Reinsubstanz ( $\Gamma_k^{(i)}$ ) bestimmt:

$$\ln \gamma_i^r = \sum_k \nu_k^{(i)} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}), \quad (6.39)$$

mit

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left( 1 - \ln \left( \sum_m \Theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\Theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \Theta_n \Psi_{nm}} \right) \quad (6.40)$$

Die darin enthaltenen Größen  $\Theta_m$  und  $\Psi_m$  beinhalten die Konzentrationsabhängigkeit von  $\gamma_i^r$  und somit von  $\gamma_i$ :

$$\Theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad (6.41)$$

mit

$$X_m = \frac{\sum_j \nu_m^{(j)} x_j}{\sum_j \sum_n \nu_n^{(j)} x_j} \quad (6.42)$$

$X_m$  bezeichnet den Molenbruch der Gruppe  $m$ . Die Temperaturabhängigkeit von  $\gamma_i$  wird durch  $\Psi_{nm}$  beschrieben:

$$\Psi_{nm} = \exp \left( - \frac{a_{nm} + b_{nm}T + c_{nm}T^2}{T} \right). \quad (6.43)$$

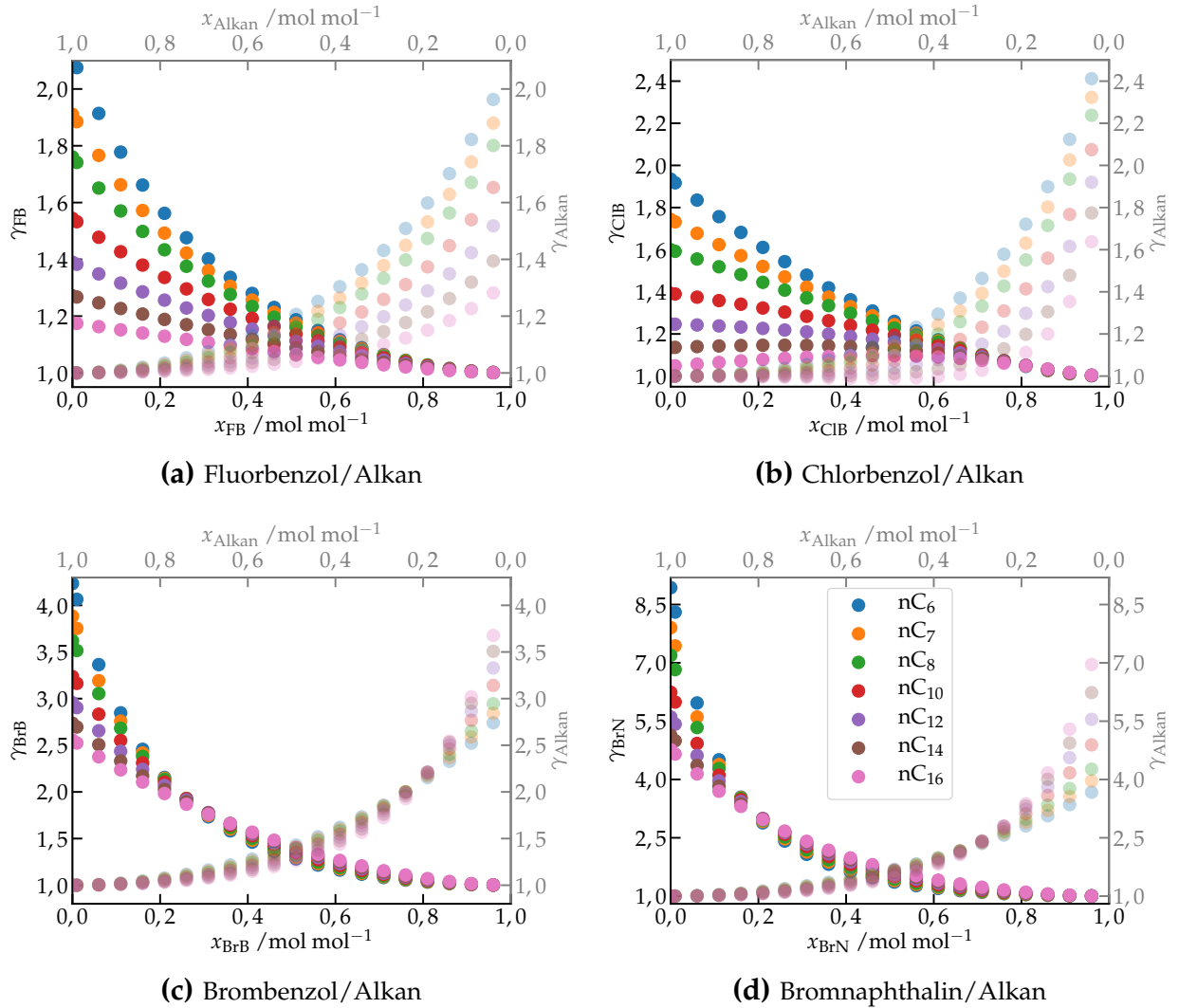
Die Parameter  $a_{nm}$ ,  $b_{nm}$  und  $c_{nm}$  bezeichnen die Wechselwirkung zwischen den Gruppen  $n$  und  $m$ . Es müssen nicht nur diese Parameter bekannt sein, sondern ebenfalls  $a_{mn}$  ( $\neq a_{nm}$ ),  $b_{mn}$  ( $\neq b_{nm}$ ) und  $c_{mn}$  ( $\neq c_{nm}$ ). Sowohl die Wechselwirkungsparameter als auch die van der Waals-Größen  $R_k$  und  $Q_k$  findet man wie bereits erwähnt auf der Webseite der *Dortmund Data Bank* [104].

Die mittels mod. UNIFAC berechneten Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_i(x_i)$  in Abhängigkeit des Molenbruchs  $x_i$  sind in Abb. 6.1 dargestellt. Hierbei sind jeweils die Aktivitätskoeffizienten beider Betrachtungsweisen der Mischung aufgetragen. Die transparenten Punkte bezeichnen dabei stets die Daten bei denen das Alkan ( $\gamma_{\text{Alkan}}$ ) als Komponente 1 betrachtet wurde. Entsprechend der Punkte sind diese den grauen Achsen zugeordnet.

Wie bereits unter Abschnitt 6.1.1 erwähnt, muss der Aktivitätskoeffizient im Falle der Reinsubstanz ( $x_i \rightarrow 1$ ) eins ergeben, was bei der Berechnung von  $\gamma$  in den untersuchten Systemen auch der Fall ist. Betrachtet werden nun die Aktivitätskoeffizienten jener Mischungen bei denen die Alkane das Lösungsmittel darstellen und somit nicht durch  $i$  beschrieben werden. Es zeigt sich, dass in jeder Mischung die Aktivitätskoeffizienten gemäß der Länge des Alkans aufgereiht vorliegen, also  $\gamma_{i/\text{nC}_6} > \gamma_{i/\text{nC}_7} > \dots > \gamma_{i/\text{nC}_{14}} > \gamma_{i/\text{nC}_{16}}$ . Der qualitative Konzentrationsverlauf von  $\gamma$  ist beinahe für alle Mischungen der selbe, nämlich ein monotones Fallen gemäß  $\gamma_i(x_i = 0) > \gamma_i(x_i = 1) = 1$ . Einzige Ausnahmen bilden hierbei die Chlorbenzol/Alkan-Mischungen im Falle höherer Alkane (Tetra- und Hexadekan). Hier nimmt der Aktivitätskoeffizient jeweils erst leicht zu und fällt dann wieder ab. Jedoch weisen diese Kurven auch die geringste absolute Variation mit der Konzentration auf. Ein Vergleich der vier unterschiedlichen Mischungssysteme, also Halogenbenzol/Alkan und Bromnaphthalin/Alkan, zeigt dass die beiden leichteren Halogenbenzole, Fluor- und Chlorbenzol, vergleichsweise ähnliche Aktivitätskoeffizienten aufweisen, wohingegen die bromhaltigen Moleküle deutlich größere Werte zeigen, also  $\gamma_{\text{FB}} \approx \gamma_{\text{ClB}} < \gamma_{\text{BrB}} < \gamma_{\text{BrN}}$ . Wie zu erwarten erhält man innerhalb eines Systems, z.B. Fluorbenzol/Alkan, unterschiedliche Werte für  $\gamma_i(x \rightarrow 0)$ . Durch die Bedingung  $\gamma_i(x \rightarrow 1) = 1$  müssen diese Kurven mit zunehmender Konzentration zusammenlaufen. In den Systemen Fluorbenzol/Alkan und Chlorbenzol/Alkan verlaufen die Kurven ab  $x \approx 0,8$  in etwa gleich. Bei den Brombenzol/Alkan- und Bromnaphthalin/Alkan-Mischungen hingegen ist dieser Punkt bereits bei  $x \approx 0,15 - 0,3$  erreicht.

Betrachtet man nun den Fall, dass das Alkan jeweils die betrachtete Komponente ist und das Lösungsmittel durch die Halogenbenzole bzw. das Bromnaphthalin beschrieben wird (transparente Punkte in Abb. 6.1), so zeigen sich im Wesentlichen die selben Beobachtungen wie bei der umgekehrten Betrachtungsweise.

Einen Unterschied findet man in der Reihung der Alkane. In den Mischungen Alkan/Fluorbenzol und Alkan/Chlorbenzol liegt die selbe Systematik wie oben beschrieben bei der Betrachtung mit Alkan als Lösungsmittel vor. Bei den Alkan/Brombenzol- und Alkan/Bromnaphthalin-Mischungen jedoch erhält man den genau umgekehrten Fall, z.B.:  $\gamma_{nC_{16}/BrB} > \gamma_{nC_{14}/BrB} > \dots > \gamma_{nC_7/BrB} > \gamma_{nC_6/BrB}$ .



**Abbildung 6.1.:** Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_i$  in Abhängigkeit des Molenbruchs  $x_i$  der Halogenbenzol/Alkan- ((a)-(c)) bzw. Bromnaphthalin/Alkan-Mischungen (d) bei  $T = 25\text{ °C}$ . Dargestellt sind sowohl Mischungen bei denen das Alkan als Lösungsmittel betrachtet wird (opake Punkte, schwarze Achsen), sowie der umgekehrte Fall, bei dem das Alkan als die betrachtete Komponente  $i$  angesehen wird (transparente Punkte, graue Achsen). Die unterschiedlichen Farben bezeichnen in allen vier Darstellungen jeweils das selbe Alkan. Die Zuordnung der Farben findet sich in der Legende von (d).

### 6.2.2. Berechnung des thermodynamischen Faktors

Nachdem nun die nötigen Aktivitätskoeffizienten bekannt sind, kann der jeweilige thermodynamische Faktor  $(1 + (\partial \ln \gamma / \partial \ln x)_{p,T})$  berechnet werden. Hierzu wird an die Daten von Abb. 6.1 ein Polynom der Form:

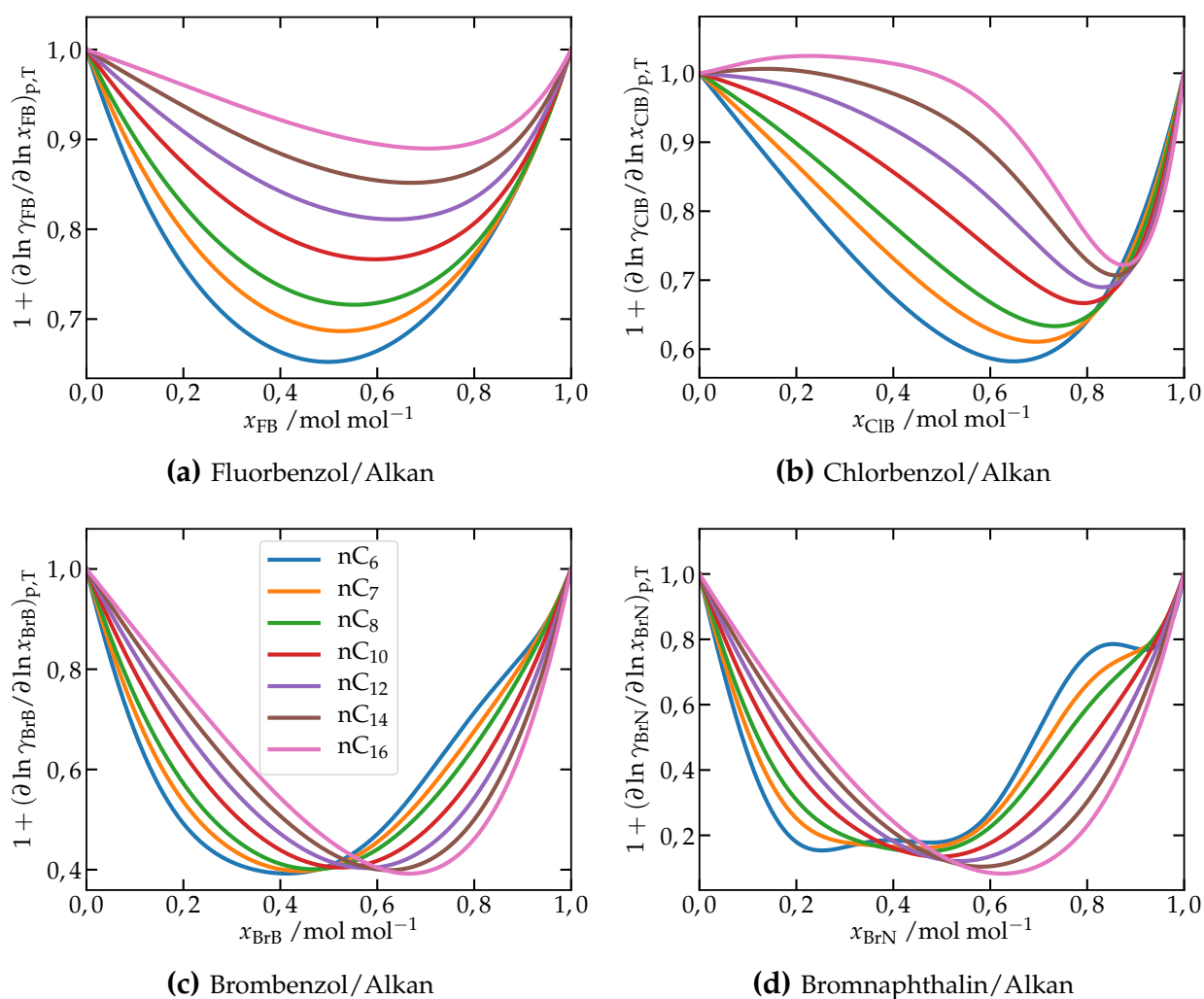
$$\gamma_i = 1 + \sum_{k=2}^n a_{k-2} (x_i - 1)^k \quad (6.44)$$

angepasst. Diese Funktion wird auch als *Redlich-Kister*-Polynom bezeichnet und gewährleistet, dass der thermodynamische Faktor an den Rändern  $x_i = 0$  und  $x_i = 1$  (Reinsubstanzen) eins ist.

Wie zu Beginn des Kapitels erwähnt soll die bestehende Datenbank an Thermophobizitäten erweitert werden. Daher wird im Folgenden für die bereits untersuchten und neuen Substanzen eine Notation gemäß der Literatur [92] verwendet. Hierbei wird jeder Substanz eine Nummer zugeordnet um so die Mischungen eindeutig zu kennzeichnen. Die Zuordnung findet sich in Tab. 6.1. Die Fitparameter für die Aktivitätskoeffizienten aus Abb. 6.1 finden sich in Tab. 6.2. Es wurde jeweils das Polynom bis  $k = 6$  verwendet, da hierbei die Abweichung zwischen Fit und Daten jeweils unter 1% lag. In Analogie zur Literatur erfolgt die Betrachtung der Mischungen stets so, dass jeweils die Substanz mit der kleineren Nummer aus Tab. 6.1 als Komponente 1 und die größere als Komponente 2 betrachtet wird. Tab. 6.2 ist durch Absätze gegliedert, wobei der erste Absatz Mischungen mit Fluorbenzol, der zweite Mischungen mit Chlorbenzol, der dritte Mischungen mit Brombenzol und entsprechend der vierte Absatz Mischungen mit Bromnaphthalin beinhaltet.

Die konzentrationsabhängigen thermodynamischen Faktoren sind in Abb. 6.2 dargestellt. Es zeigt sich für jedes System, dass bei kleinen Konzentrationen der betrachteten Komponente (Halogenbenzol bzw. Bromnaphthalin) stets die Mischung mit dem kürzesten Alkan den kleinsten thermodynamischen Faktor aufweist, welcher dann mit zunehmender Alkanlänge wächst. Diese Beobachtung findet man bei Fluorbenzol über den gesamten Konzentrationsbereich. Bei den anderen Substanzen invertiert dieser Verlauf mit zunehmender Konzentration. Dieser Wechsel tritt für Chlorbenzol bei  $x \approx 0,8$ , für Brombenzol bei  $x \approx 0,5$  und für Bromnaphthalin bei  $x \approx 0,3$  auf.

Vergleicht man die Konzentrationsabhängigkeit der unterschiedlichen Systeme, so fällt auf, dass sich die Werte für den thermodynamischen Faktor stets im Bereich  $\leq 1$  bewegen. Einzige Ausnahme bilden hierbei die Kurven für Chlorbenzol in den höheren Alkanen Tetradekan und Hexadekan. Zudem fällt auf, dass die Konzentrationsabhängigkeit mit dem betrachteten System gemäß Abb. 6.2 in der Reihenfolge (a) < (b) < (c) < (d) zunimmt.



**Abbildung 6.2.:** Thermodynamische Faktoren der jeweiligen Mischungen der Halogenbenzole in Alkanen ((a)-(c)), sowie Bromnaphthalin in Alkanen (d) bei  $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Die Farben bezeichnen in allen vier Darstellungen jeweils das selbe Alkan und werden durch die Legende in (c) definiert.

**Tabelle 6.1.:** Nummerierung der Substanzen zur weiteren Beschreibung im Kontext des additiven Modells der Überführungswärmen.

Nr.	Substanz	Nr.	Substanz
0	Tetralin	12	Brombenzol
1	Dodekan	13	o-Dichlorbenzol
2	Isobutylbenzol	14	m-Dichlorbenzol
3	Hexan	15	1-Methylnaphthalin
4	Toluol	16	Benzol
5	Cyclohexan	17	Pentan
6	Cyclohexan-d12	18	Heptan
7	Aceton	19	Oktan
8	cis-Dekalin	20	Dekan
9	trans-Dekalin	21	Tetradekan
10	Fluorbenzol	22	Hexadekan
11	Chlorbenzol	23	1-Bromnaphthalin



**Tabelle 6.2.:** Parameter der Redlich-Kister Polynome zur Beschreibung des Aktivitätskoeffizienten  $\gamma$  nach Gl. (6.44).  $K_1$  beschreibt Komponente 1 der betrachteten Mischung und  $K_2$  entsprechend die Komponente 2 (Lösungsmittel). Die Angabe erfolgt hierbei gemäß der Nummerierung nach Tab. 6.1.

$K_1$	$K_2$	$a_0$	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$a_4$
3	10	0,8778	0,6399	1,3708	1,234	0,7181
10	18	0,8735	0,742	1,2604	0,9407	0,4594
10	19	0,8786	0,877	1,2762	0,8302	0,3131
10	20	0,8525	1,1184	1,5444	1,0421	0,3078
1	10	0,3217	0,5439	2,1349	2,7782	1,4745
10	21	0,6726	1,1525	1,5623	1,1525	0,3417
10	22	0,5418	0,9958	1,3009	0,9539	0,2837
3	11	0,562	0,9163	4,3675	5,8253	3,505
11	18	1,6475	2,0461	2,1131	1,3263	0,3548
11	19	1,8058	2,8402	3,0562	1,9528	0,5305
11	20	2,1012	4,5993	5,5791	3,716	1,028
1	11	0,6434	5,5912	18,3238	24,3739	12,2363
11	21	2,5878	8,3554	12,2484	8,9275	2,5827
11	22	2,7672	10,1333	15,8324	11,9392	3,5204
3	12	2,039	1,7998	2,762	1,7369	0,6701
12	18	1,254	2,4103	9,0862	11,7983	6,7483
12	19	1,257	1,3482	5,2151	6,333	3,8284
12	20	1,4236	0,7303	2,2036	1,8761	1,2153
1	12	1,0745	1,4009	6,2467	8,248	5,1039
12	21	1,9916	1,5679	2,1654	1,2177	0,3644
12	22	2,3282	2,3855	2,9669	1,861	0,5065
3	23	3,5947	4,3422	6,8707	4,6473	1,476
18	23	3,0497	2,9391	5,174	3,3145	1,3566
19	23	2,6599	2,1604	4,7072	3,4454	1,9619
20	23	2,1981	2,14	7,5106	8,6701	5,6794
1	23	2,061	4,0599	15,8235	21,5319	13,2195
21	23	2,2009	7,9457	30,2061	42,8605	24,9207
22	23	2,5942	13,8076	50,8765	72,8927	40,8271

### 6.3. Additives Modell der Thermophobizitäten

Wie bereits in Abschnitt 6.1.2 erwähnt kann anhand des Soretkoeffizienten äquimolarer Mischungen die Überführungswärme als Differenz der Thermophobizitäten der Einzelkomponenten betrachtet werden. In vorangegangenen Arbeiten [86, 91, 92] wurden bereits die Thermophobizitäten ( $Q_i$ ) der Stoffe 0-22 aus Tab. 6.1 bestimmt. Hierbei gibt es  $n(n-1)/2$  mögliche unterschiedliche Mischungen wovon bei 77 Mischungen der Soretkoeffizient bekannt war. Diese Liste wurde im Rahmen dieser Arbeit um eine Substanz (Bromnaphthalin, Nr. 23 in Tab. 6.1) sowie weitere Mischungen bekannter Substanzen erweitert, d.h. die Zahl der möglichen Mischungen beträgt daher 276, wovon nun 115 bekannt sind. Hiervon sind 28 Mischungen neu gemessen und 10 anhand von Literaturdaten [89, 105] hinzugekommen. Die Soretkoeffizienten der äquimolaren Mischungen sowie die jeweiligen thermodynamischen Faktoren sind in Form einer Matrix in Abb. 6.3 gezeigt. Die nötigen Werte  $S_T(x=0,5)$  wurden anhand der gemessenen Daten interpoliert. Hierbei findet sich jeweils ein gemessener Datenpunkt mit  $c=0,5$  sehr nahe an der Interpolationsstelle.

Den Substanzen lässt sich nach Gl. (6.17) bei bekanntem thermodynamischen Faktor jeweils ein  $Q_i$  zuordnen. Hierzu sind bei  $n$  Substanzen mindestens  $n$  bekannte Mischungen nötig. Da in diesem Fall bei 24 Substanzen 115 Mischungen bekannt sind, liegt ein überbestimmtes System vor. Daher wurde mittels der Methode der kleinsten Quadrate (*least squares fit*) die  $Q_i$ -Werte bestimmt gemäß:

$$\sum_{i,j} \left( S_T^{(ij)} RT^2 \left[ 1 + \left( \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \ln x_1} \right)_{p,T} \right] - (Q_i - Q_j) \right)^2 = \text{Min.}, \quad (6.45)$$

wobei  $S_T^{(ij)}$  den Soretkoeffizienten der äquimolaren Mischung von Komponente  $i$  in Komponente  $j$  bezeichnet. Die berechneten Werte der einzelnen  $Q_i$  sind in Abb. 6.4 aufgelistet. Da nur Differenzen zwischen Substanzen gemessen werden können, wird für Tetralin  $Q_i = 0$  gesetzt.

Abb. 6.4 zeigt zwei Datensätze: zum einen die bereits bekannten Thermophobizitäten (orange Punkte) und zum anderen jene, welche sich anhand der neuen Daten ergeben (blaue Linien). Ein erster Vergleich zeigt, dass sich durch die erhöhte Anzahl an bekannten Mischungen (von 30% zu 42% der möglichen Mischungen) bei den meisten Thermophobizitäten kaum etwas ändert. Zwei Substanzen weisen jedoch deutliche Unterschiede auf; diese sind Brombenzol und Hexadekan. Bei letzterem kann dieser Umstand einfach erklärt werden durch die zuvor sehr schwache Anbindung an das System von Mischungen mit lediglich einer bekannten Messung. Diese Zahl hat sich nun auf acht Mischungen erhöht. Bei der anderen Substanz, Brombenzol, hat sich ebenfalls die Zahl der bekannten Mischungen von fünf auf 12 erhöht, was zu einer Änderung des Wertes führen kann. Jedoch hat sich im selben Maße auch die Zahl an Mischungen für Fluor- und Chlorbenzol erhöht, deren Werte sich hingegen unmerklich geändert haben.

Weiterhin fällt bei der Anordnung der Substanzen gemäß ihrer Thermophobizität im Vergleich zu [92] auf, dass die Alkane nun entsprechend ihrer Molmassen gereiht vorliegen, was zuvor nicht der Fall war. So weist das Alkan mit der kleinsten molaren Massen die geringste Thermophobizität und entsprechend das längste Alkan die größte auf, was der Erwartung aufgrund des Isotopeneffekts entspricht.

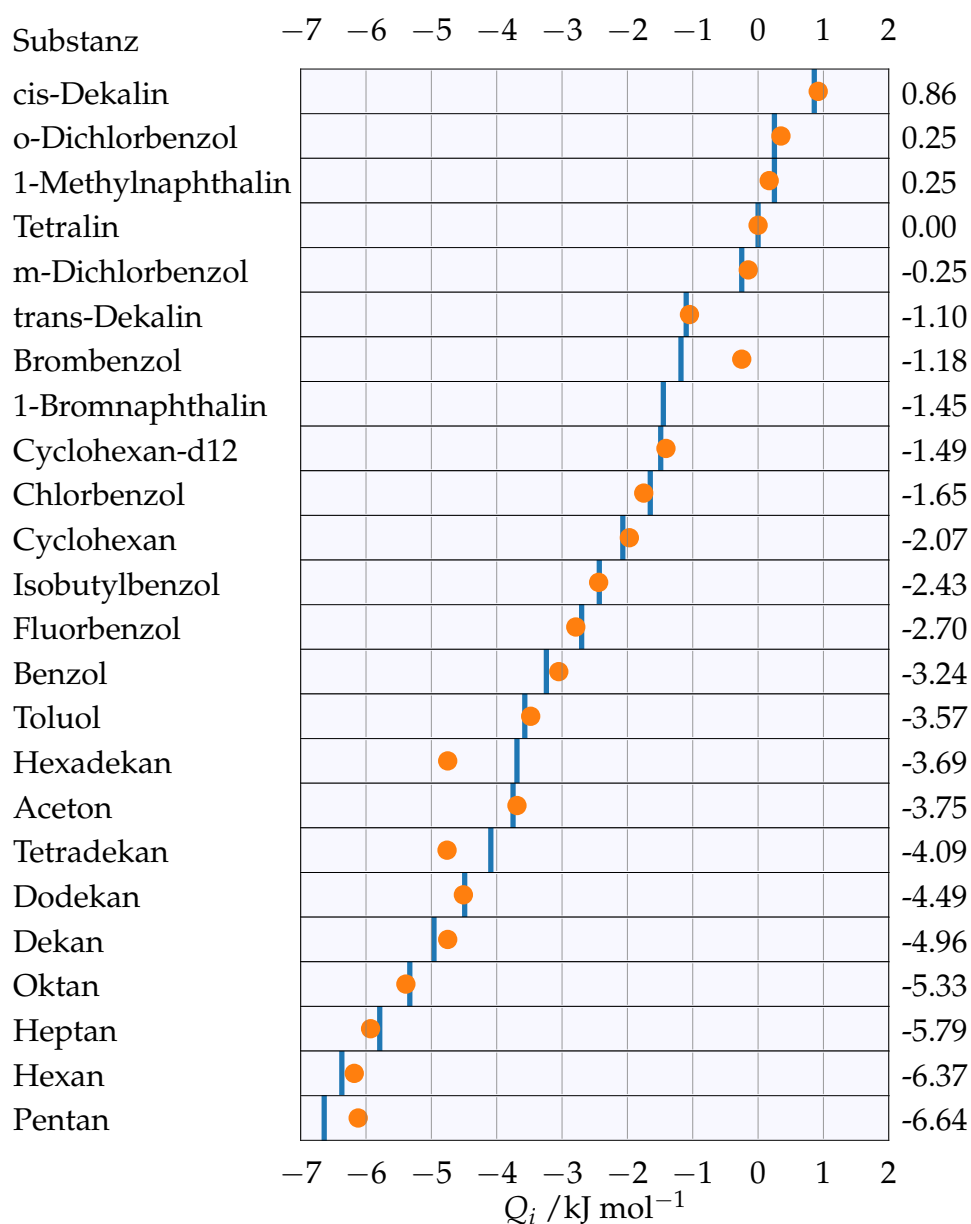
Betrachtet man die  $Q_i$  absolut für die in dieser Arbeit gemessenen Systeme, Halogenbenzol/Alkan und Bromnaphthalin/Alkan, so zeichnet sich das jeweilige Alkan als weniger thermophob aus als dessen Mischungspartner. Das bedeutet, dass das Halogenbenzol bzw. Bromnaphthalin in diesen Mischungen entgegen eines angelegten Temperaturgradienten zur kalten und das jeweilige Alkan zur warmen Seite wandert. Dies ist durch die Experimente bestätigt, da für diese Mischungen stets positive Soretcoeffizienten gemessen wurden (vgl. Abb 5.2 und 5.4).

Die Vorhersagemöglichkeit anhand der einzelnen Thermophobizitäten ist durch Abb. 6.5 gegeben. Hier sind die berechneten Überführungswärmen  $Q^{\text{berechnet}}$  gegen die gemessenen  $Q^{\text{gemessen}}$  aufgetragen. Zum Vergleich wurde die Korrelation des bisherigen Datensatzes (orange Punkte) und die des durch diese Arbeit erweiterten Datenbestandes (offene blaue Punkte) eingezeichnet. Die Daten zeigen eine deutliche Korrelation und liegen auf einer gemeinsamen Ursprungsgerade. Die gestrichelten Linien stellen ein mögliches Fehlerintervall durch Messunsicherheiten des Soretcoeffizienten ( $\delta S_T = \pm 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ) dar. Die Mehrheit der Datenpunkte befindet sich entlang der Gerade und innerhalb des Fehlerbereichs, womit dieses additive Modell der Thermophobizitäten im Wesentlichen bestätigt wird. Jedoch weichen auch Punkte weiter von der Ursprungsgeraden ab, als durch mögliche Messfehler erklärbar. Eine deutliche Abweichung findet sich bei der Mischung Hexan/Aceton (markiert in Abb. 6.5) aufgrund des stark polaren Acetons wie auch bereits unter [91, 92] diskutiert. Dies ist ein Anzeichen für noch unbekannte Unzulänglichkeiten des Modells.

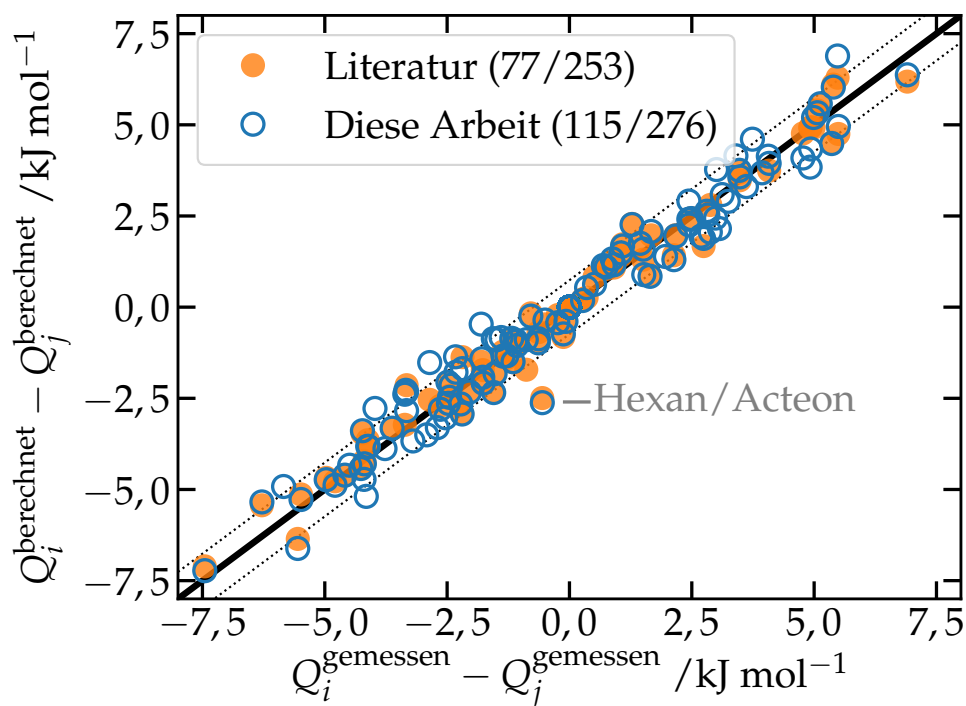
## 6. Thermophobizitäten

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	
8.89 0.82	3.46 0.97	12.9 0.72	4.61 1.02	2.70 0.84	1.70 0.84	8.28 0.57	-1.81 0.88	1.15 0.88						-1.16 0.92				9.14 0.75	9.51 0.78	7.60 0.85			0
	-3.85 0.87	3.62 1.03	-1.70 0.87			-1.30 0.13	-9.33 0.91	-6.28 0.91	-3.83 0.82	-5.24 0.86	-8.80 0.42			-13.5 0.50		4.00 1.04	2.89 1.02	2.23 1.01			-2.00 1.01	-27.4 0.13	1
		6.78 0.82	0.92 1.02	-0.78 0.87	-1.71 0.87	2.11 0.56		-2.04 0.85										5.29 0.83	4.50 0.85				2
			-5.03 0.71	-5.95 0.95	-6.80 0.95	-5.70 0.13	-11.9 0.85	-8.76 0.85	-6.64 0.65	-9.20 0.62	-13.5 0.42			-18.4 0.41					-2.40 1.01	-4.34 1.04	-5.06 1.06	-36.1 0.22	3
				-2.00 0.78	-3.06 0.78	0.50 0.73	-6.78 0.85	-3.90 0.85	-0.84 1.02	-2.36 1.02	-4.42 1.03	-5.58 1.00	-4.92 1.00	-5.62 0.99									4
						8.10 0.18	-3.06 0.97	-0.89 0.97	1.06 0.65	-0.46 0.70	-3.15 0.38	-4.40 0.63	-3.28 0.63	-5.10 0.88	1.67 0.74								5
							9.55 0.18	-2.16 0.97	-0.10 0.97						2.66 0.74								6
								-49.4 0.13	-23.9 0.13														7
									2.94 1.00														8
														-2.92 0.63									9
															0.48 0.99		6.15 0.69	5.29 0.72	4.29 0.77	3.07 0.87	2.27 0.91		10
															2.09 0.98		8.19 0.67	7.41 0.72	6.10 0.80	4.31 0.94	3.66 0.99		11
															3.90 1.00		12.5 0.40	11.4 0.40	10.0 0.41	7.59 0.44	7.20 0.46		12
																							13
																							14
																							15
																							16
																							17
																							18
																							19
																							20
																							21
																							22

**Abbildung 6.3.:** Soretcoeffizienten äquimolarer Mischungen (oberer Eintrag in einem Quadrat, Angabe in  $10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ) sowie zugehörige thermodynamische Faktoren (unterer Eintrag in einem Quadrat) jeweils bei  $T = 25^\circ \text{C}$ . Hierbei bezeichnet die Zeilennummer Komponente 1 und die Spaltennummer Komponente 2. Die Nummern entsprechen den Substanzen nach Tab. 6.1. Die blauen Quadrate kennzeichnen die Werte, welche im Rahmen dieser Arbeit neu hinzugekommen sind. Die roten und gelben Quadrate bezeichnen Literaturwerte, die sich darin unterscheiden ob sie innerhalb dieser Arbeitsgruppe (rot) bestimmt wurden oder aus weiterer Literatur (gelb, aus [89, 105] ) stammen. Werte die noch nicht gemessen wurden sind durch die leeren Quadrate gekennzeichnet. Abbildung vgl. [63].



**Abbildung 6.4.:** Thermophobizitäten  $Q_i$  der einzelnen Substanzen. Die orangenen Punkte bezeichnen die berechneten  $Q_i$  anhand der bereits bestehenden Daten (23 Substanzen mit 77 von 253 Mischungen). Die anhand der in dieser Arbeit erweiterten Datenbank (24 Substanzen, 115 von 276 Mischungen) berechneten Thermophobizitäten sind durch die blauen Linien gekennzeichnet. Abbildung vgl. [63].



**Abbildung 6.5.:** Korrelation zwischen berechneten und gemessenen Überführungswärmen  $Q = Q_i - Q_j$ . Die schwarze Gerade stellt dabei die Winkelhalbierende  $x = y$  dar. Die gestrichelten Linien entsprechen einem möglichen Fehlerintervall durch Messunsicherheiten des Soretkoeffizienten  $\delta S_T = \pm 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ . Die Literaturdaten entstammen Referenz [92]. Abbildung vgl. [63].

## 6.4. Konzentrationsabhängigkeit des Soretcoeffizienten

Neben dem im vorangegangenen Abschnitt aufgezeigten additiven Modell der Thermophobizitäten, welches im Falle von äquimolaren Mischungen zur Beschreibung des Soretcoeffizienten dient, können, wie unter [92] aufgezeigt, die Überführungswärmen mit der Konzentrationsabhängigkeit von  $S_T$  in Verbindung gebracht werden (siehe Gl. (6.30) und (6.31)):

$$\delta Q = RT^2 C \delta V. \quad (6.46)$$

In [92] wurde  $\delta V$  gegen  $\delta Q$  aufgetragen und somit  $C = -8,1 \times 10^{-4} \text{ mol cm}^{-3} \text{ K}^{-1}$  bestimmt. Dieser Zusammenhang wird im Folgenden mit den gemessenen Daten überprüft und mit den Literaturdaten verglichen.

Betrachtet man zunächst die beiden Seiten von Gl. (6.46) einzeln, so gibt  $\delta V$  die Differenz der Ableitungen des Exzessvolumens  $\partial V^E / \partial x_1$  bei den unterschiedlichen Konzentrationen  $x_1 = x_1^a$  und  $x_1 = x_1^b$  an. Um diese Terme berechnen zu können, benötigt man die Exzessvolumen. Diese erhält man allgemein durch Messung der Dichte der jeweiligen Reinsubstanzen, sowie deren Mischungen. Für die meisten der untersuchten Halogenbenzol/Alkan-Mischungen sind Literaturdaten vorhanden, für Bromnaphthalin/Alkan-Mischungen hingegen konnten keine Daten gefunden werden. Die fehlenden Mischungen wären prinzipiell im Bereich des messbaren gewesen, hätten jedoch zu einem enormen zusätzlichen Zeitaufwand geführt, weswegen in dieser Arbeit lediglich Literaturdaten verwendet wurden. Hierbei werden die Exzessvolumen in Form von Redlich-Kister Polynomen angegeben:

$$V^E = x(1-x) \sum_{i=0}^{n-1} A_i (2x-1)^i. \quad (6.47)$$

Die Parameter  $A_i$  zur Berechnung von  $V^E$  finden sich in Tab. 6.3. Die berechneten Exzessvolumen der Halogenbenzol/Alkan-Mischungen sind in Abb. 6.6 dargestellt. Im Falle der Fluorbenzol/Alkan-Mischungen liegen für alle betrachteten Alkane Literaturdaten vor, wohingegen bei Mischungen mit Chlorbenzol die beiden längsten Alkane (Tetradekan und Hexadekan) fehlen. Zudem finden sich auch keine Daten für die Brombenzol/Oktan-Mischung.

Die Exzessvolumen zeigen unterschiedlich ausgeprägte Konzentrationsverhalten, welche jeweils an den Rändern,  $x \rightarrow 0$  und  $x \rightarrow 1$ , gegen Null geht. Dies sind die physikalischen Randbedingungen die sich auch in Gl. (6.47) widerspiegeln. Bei allen der Halogenbenzol/Alkan-Mischungen zeigt sich eine konstante Reihung der  $V^E$  entsprechend der Molmassen der Alkane. So weisen Mischungen mit dem kürzesten Alkan (Hexan) stets die geringsten Werte von  $V^E$  auf, welche mit zunehmender Alkanlänge steigen. Betrachtet man jedoch den Betrag der Exzessvolumen, z.B. Hexan als Lösungsmittel, so liegt im Falle einer Mischung mit Fluorbenzol der kleinste Wert und kleinste

**Tabelle 6.3.:** Parameter  $A_i$  zur Berechnung der Exzessvolumen  $V^E$  gemäß Gl. (6.47) bei  $T = 25^\circ\text{C}$ . Die Daten stammen für die Fluorbenzol/Alkan-Mischungen aus [106], für die Chlorbenzol/Alkan-Mischungen aus [107] und für die Brombenzol/Alkan-Mischungen aus [108].

Mischung	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$
FB/nC <sub>6</sub>	0,9840	-0,5585			
FB/nC <sub>7</sub>	1,7258	-0,3501			
FB/nC <sub>8</sub>	2,1267	-0,1452			
FB/nC <sub>10</sub>	2,6564	0,3189	0,0508		
FB/nC <sub>12</sub>	2,9590	0,7104	0,1891		
FB/nC <sub>14</sub>	3,1568	0,9095	0,4074	0,2573	
FB/nC <sub>16</sub>	3,3313	1,1423	0,5871	0,3009	
ClB/nC <sub>6</sub>	-2,082721	-0,4681165	-0,2039166		
ClB/nC <sub>7</sub>	-0,9704575	-0,6420816	0,1286469		
ClB/nC <sub>8</sub>	-0,2673145	-0,5552715	-0,09843823		
ClB/nC <sub>10</sub>	0,5920530	-0,2004574	-0,1115094		
ClB/nC <sub>12</sub>	1,101367	0,05512629	-0,1666024		
BrB/nC <sub>6</sub>	-2,538	-0,257	-0,194	-0,158	0,358
BrB/nC <sub>7</sub>	-1,445	-0,396	-0,229	-0,141	0,345
BrB/nC <sub>10</sub>	0,388	-0,309	-0,268	0,083	0,295
BrB/nC <sub>12</sub>	1,046	-0,157	-0,248	0,041	0,213
BrB/nC <sub>14</sub>	1,280	0,263	0,129		
BrB/nC <sub>16</sub>	2,069	0,539	0,213	0,709	1,243

Betrag von  $V^E$  vor, wohingegen bei einer Mischung mit Brombenzol der kleinste Wert, jedoch aber der größte Betrag und somit die stärkste Ausprägung des Effektes vorliegt.

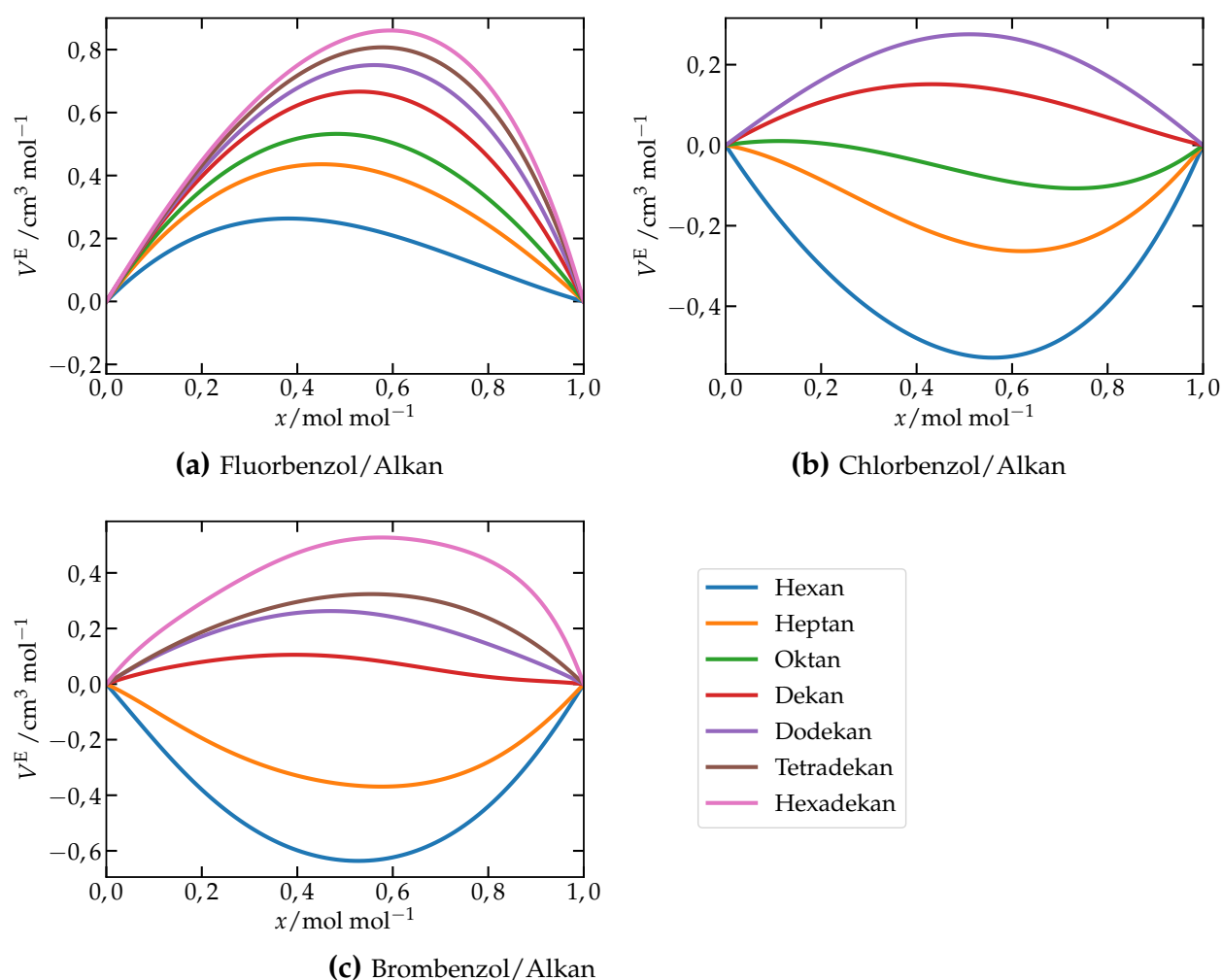
Weiterhin lässt sich beobachten, dass die Exzessvolumen für Mischungen mit Fluorbenzol stets positiv sind und bei Chlor-, sowie Brombenzol mit unterschiedlichen Vorzeichen vorliegen. Interessanterweise wechselt  $V^E$  in diesen Fällen sein Vorzeichen, wenn die Molmassen der beiden Mischungskomponenten gleich sind,  $M_1 \approx M_2$ .

Zur Berechnung der linken Seite von Gl. (6.46) ( $\delta Q$ ) benötigt man die Überführungswärmen der Mischung bei entsprechender Konzentration. Diese berechnen sich nach Gl. (6.17) zu:

$$Q(x_1 = x_1^a) = RT^2 \left\{ S_T \left[ 1 + \left( \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \ln x_1} \right)_{p,T} \right] \right\}_{x_1=x_1^a}. \quad (6.48)$$

Der Index  $x_1 = x_1^a$  der geschweiften Klammer gibt an, dass der Soretkoeffizient und der thermodynamische Faktor bei angegebener Konzentration zu betrachten sind. Da





**Abbildung 6.6.:** Exzessvolumen der (a) Fluorbenzol/Alkan-, (b) Chlorbenzol/Alkan- und (c) Brombenzol/Alkan-Mischungen bei  $T = 25^\circ\text{C}$ . Die Farben bezeichnen in (a)-(c) jeweils das selbe Alkan (Lösungsmittel).  $V^E$  wurde mittels Gl. (6.47) und den Parametern aus Tab. 6.3 berechnet

eine Parametrisierung von  $\gamma$  bekannt ist (siehe Tab. 6.2) kann der thermodynamische Faktor problemlos für jede Konzentration berechnet werden. Der Soretkoeffizient hingegen ist nur bei bestimmten Konzentration gemessen und muss daher ebenfalls parametrisiert werden. Da in der Literatur [92] als Konzentrationen die Ränder,  $x_1^a = 0$  und  $x_1^b = 1$ , sowie  $x_1^a = 0,25$  und  $x_1^b = 0,75$  betrachtet wurden, bieten es sich an die Halogenbenzol/Alkan-Mischungen ebenfalls bei diesen Konzentrationen zu untersuchen.

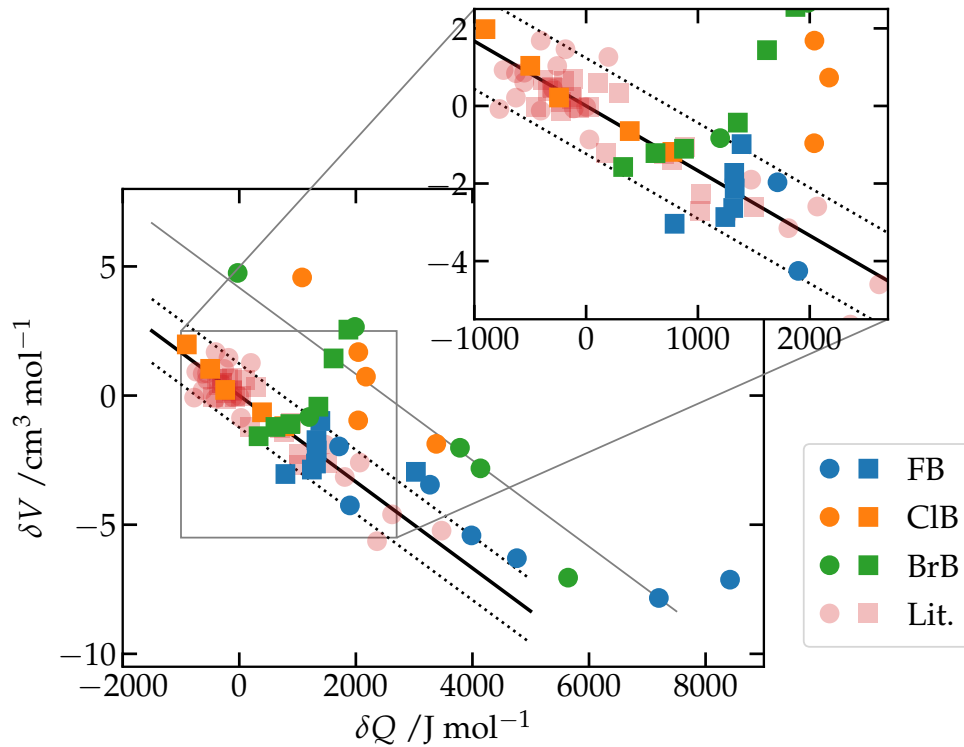
$S_T$  im Bereich unendlicher Verdünnung  $x_1 \rightarrow 0$  wurde anhand linearer Extrapolation erhalten und wurde bereits in Abschnitt 5.2 (siehe Abb. 5.3) behandelt. Auf Grund der Krümmung des Soretkoeffizienten mit zunehmender Konzentration (siehe Abb. 5.2) wurde zur Interpolation und Extrapolation  $x_1 \rightarrow 1$  ein Polynom dritter Ordnung gewählt (siehe Tab. B.2 unter Abschnitt B.1 des Anhangs).

Abb. 6.7 zeigt  $\delta V$  gegen  $\delta Q$  der Halogenbenzol/Alkan-Mischungen aufgetragen. Hierbei ist nach Gl. (6.46) eine fallende Gerade der Steigung  $1/(RT^2C)$  zu erwarten. Zusätzlich beinhaltet Abb. 6.7 Literaturdaten aus Referenz [92] mit denen zuvor  $C$  bestimmt wurde. Diese Gerade sowie ein Fehlerbereich entsprechend  $\delta S_T = \pm 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  (analog zu Abb. 6.5) finden sich als durchgezogene bzw. gestrichelte Linien in Abb. 6.7 wieder.

Es zeigen sich deutliche Abweichungen von den Literaturdaten bei den Punkten, welche den Konzentrationsunterschied  $\delta x_1 = 1,0$  beschreiben. Dies kann eine Folge der Extrapolation für hohe Konzentrationen sein, da der letzte gemessene Datenpunkt jeweils bei  $c \approx 0,9$  liegt und somit das verwendete Polynom möglicherweise keine gute Beschreibung des tatsächlichen Kurvenverlaufes für  $x \rightarrow 1$  wiedergibt. Der Rand  $x \rightarrow 0$  hingegen stellt durch den weitestgehend linearen Verlauf von  $S_T$  in diesem Bereich kein Problem dar. Trotz dieser Abweichungen und der deutlichen Streuung der Daten, fällt dennoch ein Trend parallel zur eingezeichneten Geraden auf, welcher aus einer Verschiebung von  $\delta Q$  um ungefähr  $2500 \text{ J mol}^{-1}$  aus dieser hervorgeht. Angenommen diese Verschiebung sei keine Schwäche des Modells, sondern beruhe auf Unsicherheiten durch die Extrapolationsmethode, so würde dies einem Fehler im Soretkoeffizienten von  $\delta S_T \approx 3,4 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  entsprechen. Zudem ist eine reine Verschiebung zu höheren Werten für  $\delta Q$  zu beobachten, was bedeutet, dass zu große Werte für  $S_T$  am Rande hoher Konzentrationen angenommen und somit die Krümmung in diesem Bereich unterschätzt wurde.

Die Daten endlicher Konzentration hingegen liegen im Wesentlichen auf der Geraden. Betrachtet man die Daten für die Mischungen mit Chlorbenzol, so werden diese Punkte bemerkenswert gut durch die Gerade beschrieben. Die Daten der Mischungen mit Fluorbenzol hingegen streuen um diese Gerade, verlassen doch kaum das eingezeichnete Fehlerintervall. Einzig Mischungen mit Brombenzol weichen teilweise deutlich von der Geraden und dem Fehlerbereich ab.

Der Zusammenhang nach Gl. (6.46) mit  $C = -8,1 \times 10^{-4} \text{ mol cm}^{-3} \text{ K}^{-1}$  kann im Wesentlichen durch die Halogenbenzol/Alkan-Mischungen bestätigt werden, wenn



**Abbildung 6.7.:** Differenz der Ableitungen des Exzessvolumens ( $\delta V$ ) gegen die Differenz der Überführungswärmen ( $\delta Q$ ) bei  $T = 25^\circ\text{C}$ . ( $\bullet$ ) bezeichnet die Betrachtung der Konzentrationsdifferenz  $(x_1^a = 1,0) - (x_1^b = 0,0)$  und ( $\blacksquare$ )  $(x_1^a = 0,75) - (x_1^b = 0,25)$ . Zusätzlich wurden, zur Übersichtlichkeit leicht transparent, Literaturdaten aus [92] eingezeichnet. Die schwarze Gerade entspricht  $\delta V = (RT^2C)^{-1}\delta Q$  mit  $C = -8,1 \times 10^{-4} \text{ mol cm}^{-2} \text{ K}^{-1}$  und die gestrichelten Linien stellen den Fehlerbereich  $\delta S_T = \pm 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  dar (vgl. Abb. 6.5). Die im Text genannte Verschiebung ist mit einer grauen Linie angedeutet.

auch die oben aufgezeigten Unzulänglichkeiten eine weitere Interpretation der Daten erschwert. Eine deutliche Verbesserung dieser Darstellung würde man durch weitere Messwerte an den Rändern des Konzentrationsbereiches erhalten, wodurch die Unsicherheit der Extrapolation verringert würde.

## 6.5. Kurzzusammenfassung

Die Affinität einer Substanz im Falle von Thermodiffusion in kältere Bereiche zu migrieren nennt sich Thermophobizität. In diesem Kapitel wurden die grundlegenden Ideen hinter den Überführungswärmen einer Mischung und deren Zusammenhang mit dem

Soretkoeffizient rekapituliert. Sind die Thermophobizitäten der verwendeten Substanzen bekannt, so kann der Soretkoeffizient einer äquimolaren Mischung vorhergesagt werden. Dabei ist lediglich die Kenntnis des thermodynamischen Faktors der Mischung nötig.

In dieser Arbeit wurde die bestehende Datenbank aus 23 Substanzen und 77 bekannten Mischungen durch eigene Messungen (28 Mischungen, eine neue Substanz) und Literaturdaten (10 Mischungen) auf 115 von 276 möglichen Mischungen erweitert. Hierzu musste der Aktivitätskoeffizient der betrachteten Mischungen ermittelt werden, woraus man anschließend auf den jeweiligen thermodynamischen Faktor schließen konnte. Dabei wurden die Thermophobizitäten aller Substanzen erneut berechnet und das Vorhersagemodell auf Gültigkeit getestet. Abschließend wurde auch die Möglichkeit zur Beschreibung der Konzentrationsabhängigkeit des Soretkoeffizienten anhand der Überführungswärmen betrachtet und mit Literaturdaten verglichen.

## 7. Universeller Grenzwert der thermophoretischen Geschwindigkeit

Dieses Kapitel knüpft an eine Beobachtung aus dem Bereich von Thermodiffusion in Polymerlösungen an. Hierbei wurde eine obere Schranke für den Thermodiffusionskoeffizienten postuliert, welche lediglich von der Lösungsmittelviskosität abhängig ist. Da  $D_T$  im Zusammenhang mit der thermophoretischen Driftgeschwindigkeit  $v_T$  eine Mobilität gemäß  $v_T = -D_T \nabla T$  darstellt [50], wird auch  $v_T$  damit limitiert. Als einleitende Motivation werden entsprechende Ergebnisse aus der Literatur skizziert, bis hin zum aktuellen Stand der Forschung. Darauf aufbauend werden Beobachtungen anhand eigener Experimente und Literaturdaten festgehalten, welche abschließend im Rahmen des (Pseudo-)Isotopeneffekts (vgl. Kapitel 5) diskutiert und teilweise quantitativ erklärt werden können. Verwendete Definitionen und Begrifflichkeiten aus der Polymerphysik finden sich im Anhang unter dem Abschnitt C. Teile dieses Kapitels finden sich in Referenz [109] publiziert.

### 7.1. Motivation

Verlässt man den Bereich kleiner Moleküle und betrachtet Makromoleküle, so lassen sich vor allem bei Polymermischungen erstaunliche Beobachtungen im Kontext der Thermodiffusion finden. Eine dieser Besonderheiten ist die Molmassenunabhängigkeit des Thermodiffusionskoeffizienten  $D_T$ , wie sie erstmals 1976 systematisch in verdünnten Lösungen von Polystyrol (PS) von GIDDINGS ET AL. [27] beobachtet wurde. Hierbei untersuchte der Autor Polystyrol unterschiedlicher Kettenlänge in jeweils verschiedenen Lösungsmitteln. Als Ergebnis stellte sich heraus, dass  $D_T$  zwar vom Lösungsmittel, nicht jedoch von der molaren Masse des Polymers abhängt. Später untersuchten SCHIMPF und GIDDINGS [28] unterschiedliche Polymere (Polystyrol, Poly( $\alpha$ -methyl)styrol (P $\alpha$ MS), Poly(methyl-methacrylat) (PMMA) und Polyisopren (PI)) in unterschiedlichen Lösungsmitteln, jeweils im verdünnten Bereich. Zusätzlich wurden von jedem Polymer jeweils verschiedene Kettenlängen betrachtet. Man kam hierbei zu den selben Ergebnissen wie zuvor GIDDINGS, d.h. es ergab sich ein konstanter Wert für jede Polymer/Lösungsmittel-Kombination.

Auch RAUCH [26] betrachtete verdünnte Polystyrol/Toluol-Mischungen unterschiedlicher Kettenlänge, besonders auch im Bereich kurzer Ketten bis hin zu Oligomeren<sup>1</sup> ( $M_w \geq 266 \text{ g mol}^{-1}$ ). Bei diesen Experimenten konnte ebenfalls für höhere Molmassen ( $M_w \geq 10 \text{ kg mol}^{-1}$ ) ein konstanter Wert für  $D_T$  beobachtet werden. Im Falle kürzerer Ketten zeigte sich eine deutliche Molmassenabhängigkeit des Thermodiffusionskoeffizienten, wobei dieser mit steigender Kettenlänge des Polymers zunimmt und für genügend hohe Molmassen auf dem zuvor gefundenen Plateauwert sättigt.

Dieses Plateau wurde von HARTUNG [111] für Polystyrol in unterschiedlichen Lösungsmitteln genauer untersucht. Hierbei stellte sich heraus, dass es für jede Polystyrol-Lösung einen unterschiedlichen Plateauwert für  $D_T$  gibt, welcher lediglich durch die Viskosität des Lösungsmittels bestimmt wird. Daher wurde nachfolgender Zusammenhang vorgeschlagen:

$$D_T = \frac{\Delta_T}{\eta}, \quad (7.1)$$

wobei  $\eta$  die Lösungsmittelviskosität bezeichnet.  $\Delta_T$  beschreibt dabei eine Größe welche einzig durch das Polymer bestimmt wird und somit unabhängig vom Lösungsmittel ist.

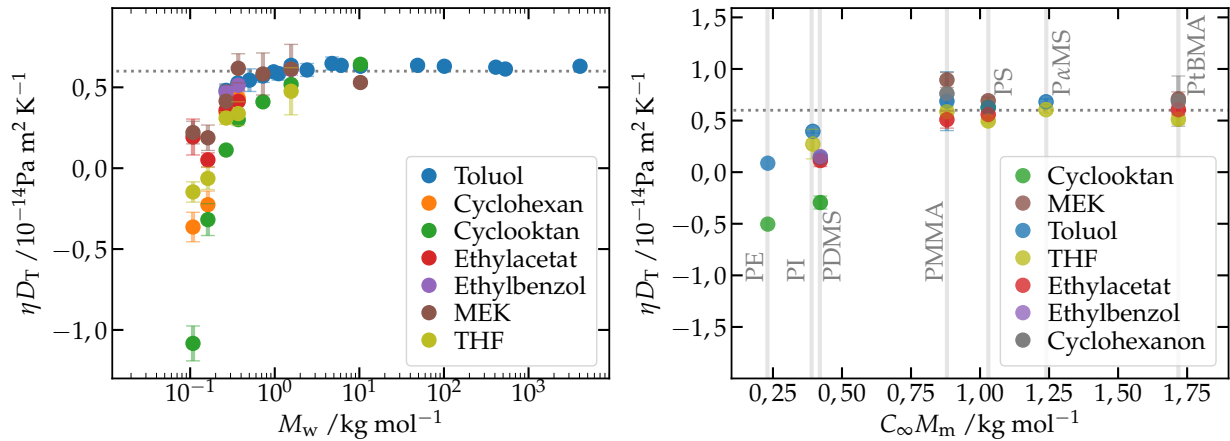
Neben dem Plateauwert  $\Delta_T = \eta D_T$  untersuchte STADELMAIER [112] besonders Polystyrol-Oligomere und die Molmassenabhängigkeit von  $D_T$  in diesem Bereich, welche zuvor in Toluol beobachtet wurde [26], nun in unterschiedlichen Lösungsmitteln. Das Ergebnis zeigt Abb. 7.1 (links). Alle Datenpunkte folgen einer gemeinsamen Kurve, welche unabhängig vom verwendeten Lösungsmittel zum einen auf den selben Plateauwert  $\eta D_T \approx 0,6 \times 10^{-14} \text{ Pa m}^2 \text{ K}^{-1}$  sättigen und zum anderen für jedes Lösungsmittel die selbe Molmassenabhängigkeit zeigen.

Ab einer gewissen Kettenlänge ist  $D_T$  konstant und somit nicht mehr vom Polymerisationsgrad abhängig. In diesem Bereich stellen die Monomere keine relevante Einheit der Thermodiffusion dar. Interessant ist jedoch der Übergang vom Oligomer zum Polymer, d.h. jene Kettenlänge bzw. Molmasse ab der das Plateau für  $\eta D_T$  erreicht wird. Hierfür wurde in [112]  $M_w \approx 1 \text{ kg mol}^{-1}$  gefunden, was ungefähr der molaren Masse des Kuhn-Segments für Polystyrol entspricht. Das Kuhn-Segment stellt ein Maß für die Flexibilität bzw. Steifheit eines Polymers dar (siehe Abschnitt C des Anhangs). In [29] wurde der Einfluss unterschiedlicher Flexibilität eines Polymers auf den Plateauwert von  $\eta D_T$  untersucht. Hierzu wurden unterschiedliche Polymere (mit verschiedenen Kuhn-Längen) in jeweils mehreren Lösungsmitteln betrachtet, was in Abb. 7.1 (rechts) gezeigt ist. Es ergibt sich eine Abhängigkeit des molmassenunabhängigen Plateaus  $\eta D_T$  von der Molmasse des Kuhn-Segmentes  $C_\infty M_m$ , welche wiederum für genügend große Werte, d.h. entsprechend steife Polymere, auf einen Plateau-Wert von  $\eta D_T \approx 0,6 \times 10^{-14} \text{ Pa m}^2 \text{ K}^{-1}$  sättigt.

Betrachtet man nun Polymerlösungen allgemein als eine Mischung zweier Komponenten unterschiedlicher molarer Masse  $M_1$  (Polymer) und  $M_2$  (Lösungsmittel), so wird

---

<sup>1</sup>zum Vergleich: die Masse des Monomers Styrol beträgt  $M_m = 104,15 \text{ g mol}^{-1}$  [110].



**Abbildung 7.1.:** links:  $\eta D_T(c \rightarrow 0)$  von Polystyrol in verschiedenen Lösungsmitteln gegen die Molmasse des Polymers aufgetragen (aus [112]).  
rechts:  $\eta D_T(c \rightarrow 0)$  von unterschiedlichen Polymer/Lösungsmittel-Kombinationen gegen die molare Masse des Kuhn-Segments des jeweiligen Polymers aufgetragen (aus [29]).  
Das Plateau von  $\eta D_T \approx 0,6 \times 10^{-14} \text{ Pa m}^2 \text{ K}^{-1}$  wurde durch die graue gepunktete Linie in beiden Abbildungen gekennzeichnet.

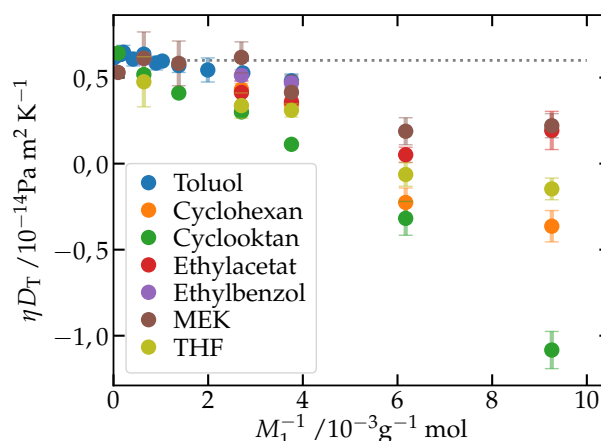
das Plateau in Abb. 7.1 (links) für den Grenzwert  $M_1 \gg M_2$ , bzw.  $M_2/M_1 \rightarrow 0$  erreicht. Zur Verdeutlichung wurden in Abb. 7.2 die Daten aus Abb. 7.1 (links) gegen  $1/M_1$  aufgetragen, wobei nun das Plateau für  $1/M_1 \rightarrow 0$  erreicht wird. Auf Grund dieser asymptotischen Annahme wird nun zur Vereinfachung folgende Notation eingeführt:  $\eta D_T^\infty \equiv 0,6 \times 10^{-14} \text{ Pa m}^2 \text{ K}^{-1}$ .

Polymere sind dahingehend einzigartig, da sie einen schrittweisen Übergang vom Oligomer über das Kuhn-Segment hin zu langkettigen Polymeren erlauben. Somit ist es möglich  $M_2$  festzuhalten und  $M_1$  beliebig zu erhöhen, ohne dabei chemische Eigenschaften zu ändern. Interessant wäre genau der umgekehrte Fall, bei dem man  $M_1$  konstant lässt und schrittweise  $M_2$  ändert, bis erneut der Grenzwert  $M_2/M_1 \rightarrow 0$  erreicht ist. Die homologe Reihe der n-Alkane  $nC_i$  ( $i = 6, 7, 8, 10, 12, 14, 16$ ) stellt hierfür ein geeignetes System als Lösungsmittel dar. Um zusätzlich eine Möglichkeit der gezielten Änderung weniger Eigenschaften in der Mischungskomponente beobachten zu können, wurden die Halogenbenzole Fluor-, Chlor- und Brombenzol als Mischungspartner gewählt. Zudem wurden noch Mischungen von Bromnaphthalin mit Alkanen durchgeführt.

## 7.2. Experimente und Beobachtungen

Die nachfolgenden experimentellen Beobachtungen sind in verschiedene Kategorien unterteilt: zunächst werden Halogenbenzole bzw. Bromnaphthalin jeweils in Mischung

**Abbildung 7.2:**  $\eta D_T$  der unterschiedlichen Polystyrol-Mischungen gegen das Inverse der Polymermolmasse, hier  $M_1$  genannt, aufgetragen. (Daten aus Abb. 7.1 (links)). Die graue Linie markiert  $\eta D_T = 0,6 \times 10^{-14} \text{ Pa m}^2 \text{ K}^{-1}$ . Abbildung vgl. [109].



mit den Alkanen betrachtet und diese Datensätze mit geeigneten Literaturwerten erweitert. Nachfolgend werden weitere Daten aus der Literatur behandelt, was zum einen Alkan/Alkan-Mischungen und zum anderen polyzyklische Moleküle ebenfalls in Mischung mit Alkanen umfasst.

### 7.2.1. Halogenbenzol/Alkan- und Bromnaphthalin/Alkan-Mischungen

Die Systeme Halogenbenzol/Alkan sowie Bromnaphthalin/Alkan wurden über den gesamten Konzentrationsbereich gemessen und jeweils der Thermodiffusionskoeffizient  $D_T$  bestimmt. Dieser wurde für den Bereich unendlicher Verdünnung  $D_T(c \rightarrow 0) \equiv D_T^0$  extrapoliert (siehe hierzu Abschnitt B.3 des Anhangs). Abb. 7.3 zeigt diese extrapolierten Werte in Abhängigkeit der Molmasse  $M_2$  des jeweiligen Lösungsmittels (Alkan).

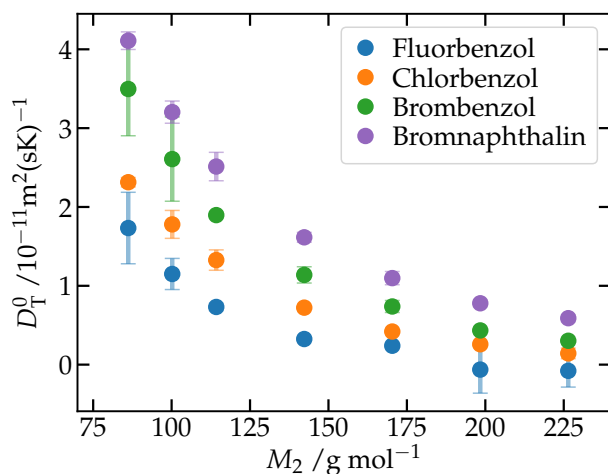
Man erkennt zunächst für alle Systeme, Halogenbenzol/Alkan bzw. Bromnaphthalin/Alkan, einen mit  $M_2$  fallenden Verlauf von  $D_T^0$ , welcher entsprechend der Molmassen der unterschiedlichen Substanzen von Komponente 1 aufgereiht vorliegt:

$$D_T^0(\text{BrN/nC}_i) > D_T^0(\text{BrB/nC}_i) > D_T^0(\text{ClB/nC}_i) > D_T^0(\text{FB/nC}_i).$$

Analog zu den Polymermischungen in Abschnitt 7.1 wird in Abb. 7.4  $\eta D_T$  aufgetragen. Neben diesen Daten aus eigenen Experimenten wurden zusätzlich Literaturdaten hinzugefügt, welche die folgenden Systeme beinhalten: Methylnaphthalin/Alkan [20, 88, 113], Toluol/Alkan [20, 113] und Isobutylbenzol/Alkan [105].

Die Daten aller Systeme bilden jeweils einen beinahe linearen Verlauf in Abhängigkeit von  $M_2$ , mit Ausnahme von Toluol/Alkan und Fluorbenzol/Alkan-Mischungen im Bereich höherer Alkane. Zudem sind alle Systeme entsprechend der Molmasse  $M_1$  aufgereiht. Einzig die Daten für Isobutylbenzol (IBB) liegen außerhalb dieser Regel ( $M_{\text{IBB}} > M_{\text{CIB}}$ ). Am augenscheinlichsten jedoch ist der Trend der Daten für den Bereich



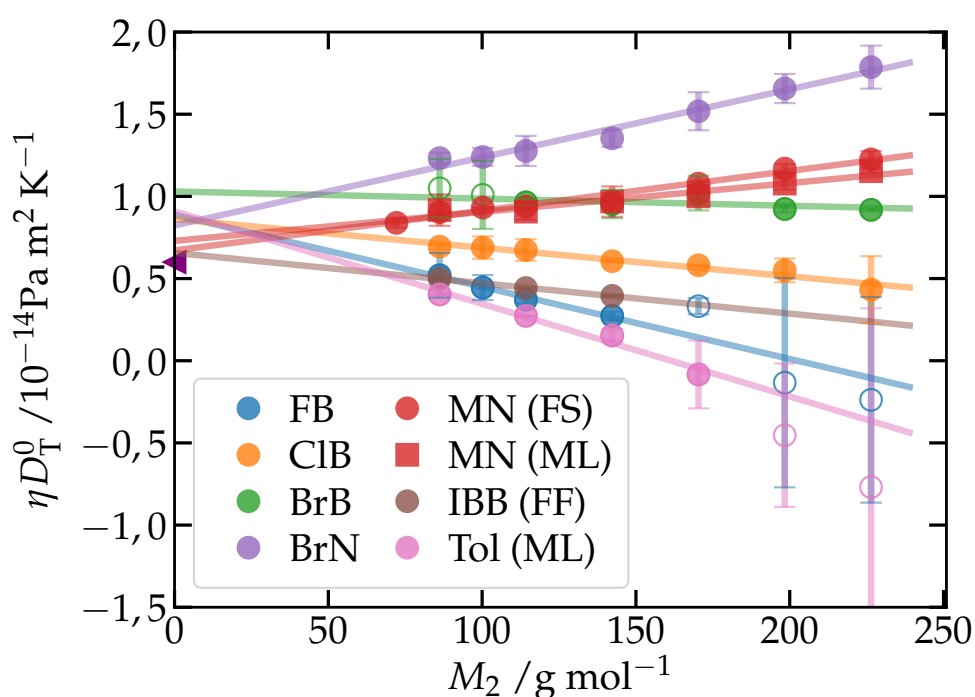


**Abbildung 7.3:** Extrapolierte Werte  $D_T^0 \equiv D_T(c \rightarrow 0)$  der Halogenbenzol/Alkan bzw. Bromnaphthalin/Alkan-Mischungen bei  $T = 25^\circ$  gegen die Molmasse  $M_2$  des Alkans (Lösungsmittel) aufgetragen.

$M_2 \rightarrow 0$ , welcher in Abb. 7.4 durch Linien angedeutet ist. Hierbei wurden die offenen Punkte nicht zur Berechnung der Geraden herangezogen.

Die Extrapolation  $\eta D_T(M_2 \rightarrow 0)$  umspannt einen Bereich von  $0,65 \times 10^{-14} \text{ Pa m}^2 \text{ K}^{-1}$  bis  $1,03 \times 10^{-14} \text{ Pa m}^2 \text{ K}^{-1}$ . Bei den unterschiedlichen Werten von  $\eta D_T^0$  und den jeweiligen  $M_2$ -Abhängigkeiten bei denen sich teilweise sogar Vorzeichenwechsel ergeben, ist diese Beobachtung durchaus bemerkenswert.

Vergleicht man dieses Intervall mit dem für Polymere (siehe Abschnitt 7.1) gefundenen Grenzwert  $\eta D_T^\infty = 0,6 \times 10^{-14} \text{ Pa m}^2 \text{ K}^{-1}$  so liegt im Wesentlichen das selbe Ergebnis vor. Der Grenzwert für Polymere ist zum Vergleich in Abb. 7.4 nochmals bei  $M_2 = 0$  in Form eines Dreiecks eingezeichnet.



**Abbildung 7.4.:**  $\eta D_T^0$  unterschiedlicher Moleküle in Alkanen gegen die Masse des Lösungsmittels (Alkan) aufgetragen (jeweils bei  $T = 25^\circ\text{C}$ ). Die Kürzel in Klammern bezeichnen die Literaturdaten entsprechend: FS [88], ML [20, 113], FF [105]. Die Geraden verdeutlichen den Trend der Daten, wobei Punkte welche nicht zur Berechnung verwendet wurden durch offene Symbole gekennzeichnet sind.  $\eta D_T^\infty$  ist in Form eines Dreiecks bei  $M_2 = 0$  eingezeichnet. Abbildung vgl. [109].

### 7.2.2. Alkan/Alkan-Mischungen

In [54] finden sich Thermodiffusionskoeffizienten unterschiedlicher Alkan/Alkan - Mischungen, sowie eine Parametrisierung dieser Mischungen für den Bereich unendlicher Verdünnung:

$$D_T(x_1 \rightarrow 0) = 5,34 \times 10^{-11} \left( \frac{\gamma_2}{\eta_2} \right) M_2 \left( 1 - \frac{M_2}{M_1} \right), \quad (7.2)$$

wobei jeweils  $\gamma_i$  den thermischen Expansionskoeffizienten und  $\eta_i$  die Viskosität der Komponente  $i$  beschreibt. Da in [54] die Notation so gewählt ist, dass Komponente 1 stets die schwerere Komponente bezeichnet und entsprechend Komponente 2 die leichtere, benötigt man für alle Kombinationen von Alkan/Alkan-Mischungen ebenfalls  $D_T(x_2 \rightarrow 0)$ , wofür in [54] folgende Gleichung angegeben wird:

$$D_T(x_2 \rightarrow 0) = 3,71 \times 10^{-11} \left( \frac{\gamma_1}{\eta_1} \right) M_1 \left( \frac{M_1}{M_2} - 1 \right) \quad (7.3)$$

Unter Verwendung von Gl. (7.2) & (7.3) sowie den thermischen Expansionskoeffizienten und Viskositäten aus [54] erhält man  $D_T^0$  der Alkan/Alkan-Mischungen. Die verwendete Bezeichnung von  $D_T^0 \equiv D_T(x \rightarrow 0)$  steht dabei nicht im Konflikt mit der vorherigen Definition  $D_T^0 \equiv D_T(c \rightarrow 0)$ , da im Grenzfall unendlicher Verdünnung sowohl Massenbruch als auch Molenbruch zu dem selben Ergebnis führen.

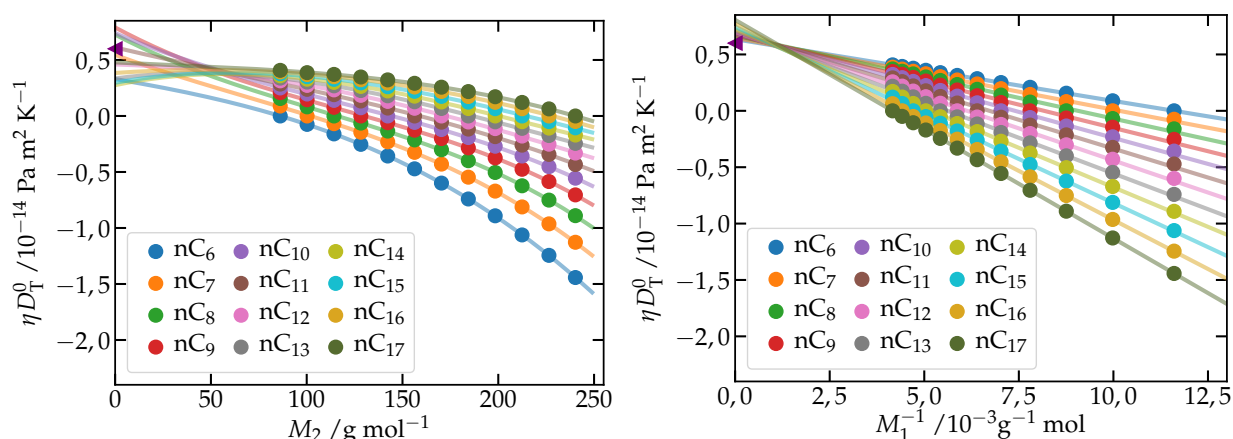
Abb. 7.5 (links) zeigt analog zu Abb. 7.4 die Werte  $\eta D_T^0$  der Minoritätskomponente 1 aufgetragen gegen die Molmasse  $M_2$  der Majoritätskomponente 2 (Lösungsmittel). Hierbei ist wieder eine steigende Anordnung der Daten gemäß der molaren Masse von Komponente 1 zu erkennen, sowie eine unterschiedliche Abhängigkeit von  $M_2$ . Der Trend der Daten wurde mittels eines Polynoms dritter Ordnung verdeutlicht. Im Bereich  $M_2 \rightarrow 0$  erkennt man ein Zusammenlaufen der Daten auf einen schmalen Bereich um  $\eta D_T^0 \approx (0,6 \pm 0,3) \times 10^{-14} \text{ Pa m}^2 \text{ K}^{-1}$ , dem Grenzwert  $\eta D_T^\infty$  aus Abschnitt 7.1 und 7.2.1.

Das System von Alkan/Alkan-Mischungen erlaubt nicht nur eine Betrachtung im Sinne von Abschnitt 7.2.1, also  $M_2 \rightarrow 0$ , sondern kann auch im Polymerbild betrachtet werden wobei  $M_2$  festgehalten und  $M_1$  stufenweise erhöht wird. Die Minoritätskomponente wird somit als eine Serie von Oligomeren des Polymers Polyethylen<sup>2</sup> aufgefasst. Abb. 7.5 (rechts) zeigt in Analogie zu Abb. 7.2  $\eta D_T^0$  der Alkan/Alkan-Mischungen aufgetragen gegen  $1/M_1$ .

In dieser Auftragung bilden die Daten einen annähernd linearen Verlauf mit  $1/M_1$ , weshalb zur Extrapolation,  $1/M_1 \rightarrow 0$ , Geraden verwendet wurden. Auch in dieser

<sup>2</sup>Bei der Synthese von Polyethylen können sich nur Moleküle mit einer geraden Anzahl an Kohlenstoffatomen bilden, wodurch z.B. Alkane wie Heptan nicht ermöglicht werden. Daher muss im Falle der Alkane streng genommen von Polymethylen gesprochen werden. Um einen Bruch mit der Literatur zu umgehen und da sich physikalisch keine Unterschiede ergeben, wird im Folgenden im Zusammenhang mit den Alkanen von Polyethylen gesprochen.

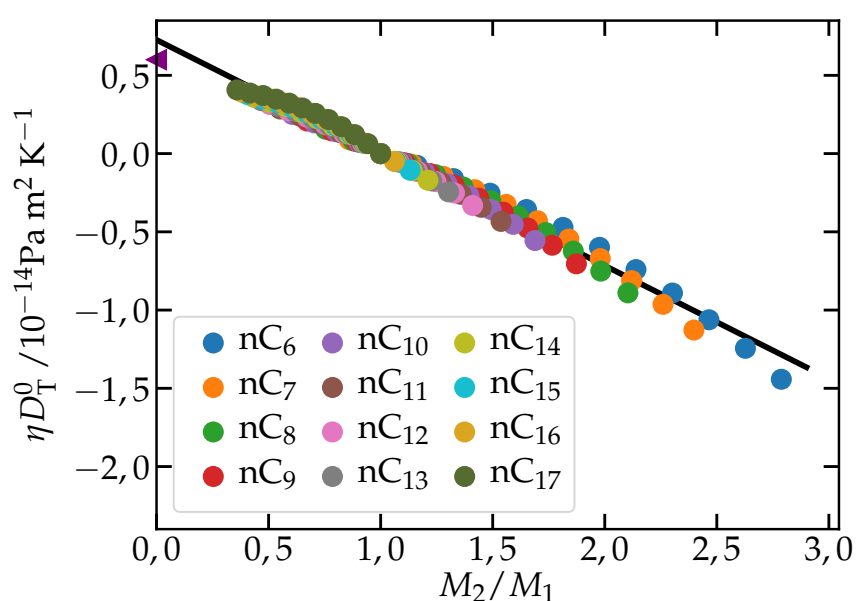
## 7. Universeller Grenzwert der thermophoretischen Geschwindigkeit



**Abbildung 7.5.:**  $\eta D_T^0$  der Alkan/Alkan-Mischungen gemäß Gl. (7.2) & (7.3) bei  $T = 25\text{ °C}$  in unterschiedlicher Darstellung. *links:* Auftragung gegen die Molmasse von Komponente 2 (Lösungsmittel). Die Legende beschreibt hierbei Komponente 1. *rechts:* Auftragung von  $\eta D_T^0$  gegen das Inverse der molaren Masse von Komponente 1 (gelöste Substanz). In diesem Fall wird Komponente 2 durch die Legende beschrieben. Der Trend der Daten wurde entsprechend mit Polynomen dritter Ordnung (*links*) und mittels Geraden (*rechts*) verdeutlicht. In beiden Abbildungen wurde  $\eta D_T^\infty$  bei  $M_2 = 0$  bzw.  $1/M_1 = 0$  in Form eines Dreiecks markiert. Abbildungen vgl. [109].

Betrachtungsweise extrapolieren alle Systeme näherungsweise gegen den selben asymptotischen Grenzwert  $\eta D_T^0 \approx 0,6 \times 10^{-14} \text{ Pa m}^2 \text{ K}^{-1} = \eta D_T^\infty$ .

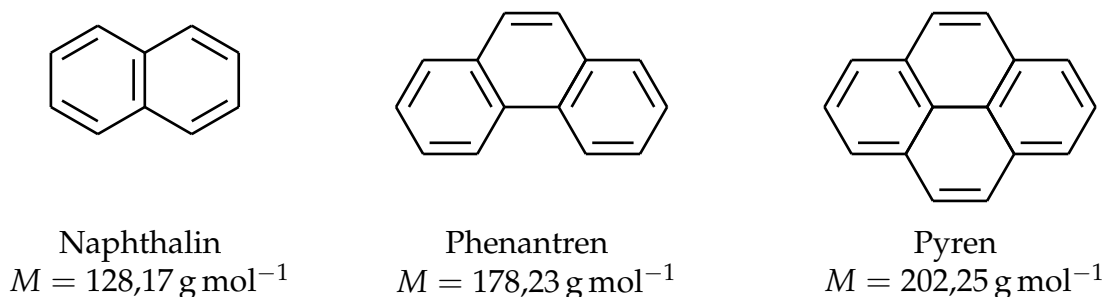
Da bei den Alkan/Alkan-Mischungen sowohl  $M_2 \rightarrow 0$ , als auch  $1/M_1 \rightarrow 0$  auf den Grenzwert  $\eta D_T^\infty$  führt, bietet sich eine Auftragung von  $\eta D_T^0$  gegen das Verhältnis der molaren Massen  $M_2/M_1$  an. Dies ist in Abb. 7.6 abgebildet. Die Daten welche in Abb. 7.5 deutlich aufspalten, fallen nun aufeinander und beschreiben dabei annähernd eine Gerade. Zur Verdeutlichung wurde eine lineare Funktion an alle Datenpunkte angepasst (siehe schwarze Linie in Abb. 7.6). Betrachtet man deren Verlauf für  $M_2/M_1 \rightarrow 0$ , so erhält man  $\eta D_T^0 \approx 0,73 \times 10^{-14} \text{ Pa m}^2 \text{ K}^{-1}$ , was im Wesentlichen  $\eta D_T^\infty$  entspricht.



**Abbildung 7.6.:** Auftragung von  $\eta D_T^0$  der Alkan/Alkan-Mischungen anhand der Daten gemäß Gl. (7.2) und (7.3) gegen das Verhältnis der Molmassen  $M_2/M_1$ . Komponente 1 wird durch die Legende beschrieben. Die schwarze Linie stellt eine gemeinsame Fitgerade aller Werte dar. Das Dreieck bei  $M_2/M_1$  bezeichnet  $\eta D_T^\infty$ .

### 7.2.3. Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe

In der Literatur [114] lassen sich Messungen von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe in Mischung mit Alkanen finden. Bei den Aromaten handelt es sich um Naphthalin, Phenanthren und Pyren gemischt mit jeweils Hexan, Dekan und Hexadekan. Die Strukturformeln der Aromaten sind in Abb. 7.7 dargestellt.



**Abbildung 7.7.:** Strukturformeln und Molmassen der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe Naphthalin, Phenanthren und Pyren (nach [114]).

Da diese Moleküle in Mischung mit linearen Alkanen gemessen wurden, stellt es ebenfalls ein interessantes System im Kontext mit dem Grenzwert  $\eta D_T^\infty$  dar. In Referenz [114] finden sind Messwerte nur als Abbildungen dargestellt, jedoch aber nicht in tabellarischer Form. Daher wurden die Daten grafisch abgelesen und sind in Tab. 7.1 aufgeführt

Da die Daten stets im (teils stark) verdünnten Bereich ( $c \sim 0,01 - 0,12$ ) gemessen wurden und eine Extrapolation für  $c \rightarrow 0$  über diesen kleinen Konzentrationsbereich bei wenigen Datenpunkten zu immensen Fehlern führen kann, wurde zur weiteren Betrachtung der jeweilige Mittelwert  $\bar{D}_T$  gebildet.

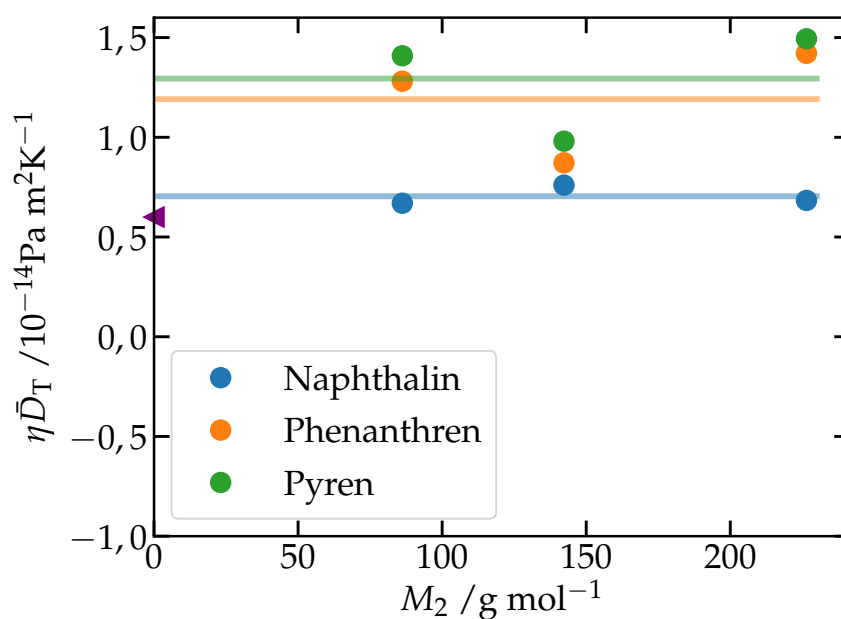
Abb. 7.8 zeigt in Analogie zu Abb. 7.4 und 7.5 (*links*) die Werte für  $\eta \bar{D}_T$  gegen die molare Masse  $M_2$  des Lösungsmittels (Alkan) aufgetragen. Die Daten weisen, wie auch die anderen betrachteten System, eine Reihung der Daten gemäß der Molmasse von Komponente 1 auf; so ist  $\eta \bar{D}_T$  am größten bei dem höchsten  $M_1$  und am geringsten für das kleinste  $M_1$ . Auf Grund der geringen Datenmenge, einer nicht vorhandenen Fehlerangabe in [114] und der grafischen Bestimmung der Daten, kann nicht von einer Molmassenabhängigkeit bzgl.  $M_2$  gesprochen werden, weswegen die Mittelwerte der Daten betrachtet wurden (Linien in Abb. 7.8). Verwendet man diese Mittelwerte als Extrapolationen für  $M_2 \rightarrow 0$ , so befinden sich die Werte (siehe Tab. 7.2) erneut in der Größenordnung des Grenzwerts  $\eta D_T^\infty$ , welcher wieder in Form eines Dreiecks bei  $M_2 = 0$  in Abb. 7.8 mit eingezeichnet wurde.

**Tabelle 7.1.:** Grafisch bestimmte Thermodiffusionskoeffizienten der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe in Mischung mit den linearen Alkanen bei  $T = 25,5^\circ\text{C}$  (aus [114]). Da bereits in dem genannten Artikel keine Fehlerangaben vorhanden waren, konnten auch im hier keine angegeben werden.

Mischung	$c$ /gg <sup>-1</sup>	$D_T$ /10 <sup>-11</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Naphthalin/Hexan	0,05	2,11
	0,09	2,38
	0,11	2,21
Naphthalin/Dekan	0,03	0,92
	0,07	0,89
	0,12	0,92
Naphthalin/Hexadekan	0,03	0,20
	0,09	0,22
	0,11	0,25
Phenanthren/Hexan	0,01	4,76
	0,03	3,79
Phenanthren/Dekan	0,01	0,91
	0,02	1,07
	0,02	1,14
Phenanthren/Hexadekan	0,01	0,43
	0,03	0,51
Pyren/Hexan	0,01	5,01
	0,03	4,38
Pyren/Dekan	0,01	1,14
	0,03	1,20
Pyren/Hexadekan	0,01	0,44
	0,03	0,55

**Tabelle 7.2.:** Mittelwerte von  $\eta \bar{D}_T$  der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe im Vergleich zu  $\eta D_T^\infty$ .

Komponente 1	$\eta \bar{D}_T$
Naphthalin	$0,70 \times 10^{-14} \text{ Pa m}^2 \text{ K}^{-1}$
Phenanthren	$1,19 \times 10^{-14} \text{ Pa m}^2 \text{ K}^{-1}$
Pyren	$1,29 \times 10^{-14} \text{ Pa m}^2 \text{ K}^{-1}$
$\eta D_T^\infty$	$0,6 \times 10^{-14} \text{ Pa m}^2 \text{ K}^{-1}$



**Abbildung 7.8.:**  $\eta \bar{D}_T$  der Naphthalin/Alkan-, Phenanthren/Alkan- und Pyren/Alkan-Mischungen bei  $T = 25,5^\circ \text{C}$ . Die eingezeichneten Linien entsprechen den Mittelwerten von  $\eta \bar{D}_T$  welche Tab. 7.2 zu entnehmen sind.  $\eta D_T^\infty$  wurde bei  $M_2 = 0$  in Form eines Dreiecks markiert.



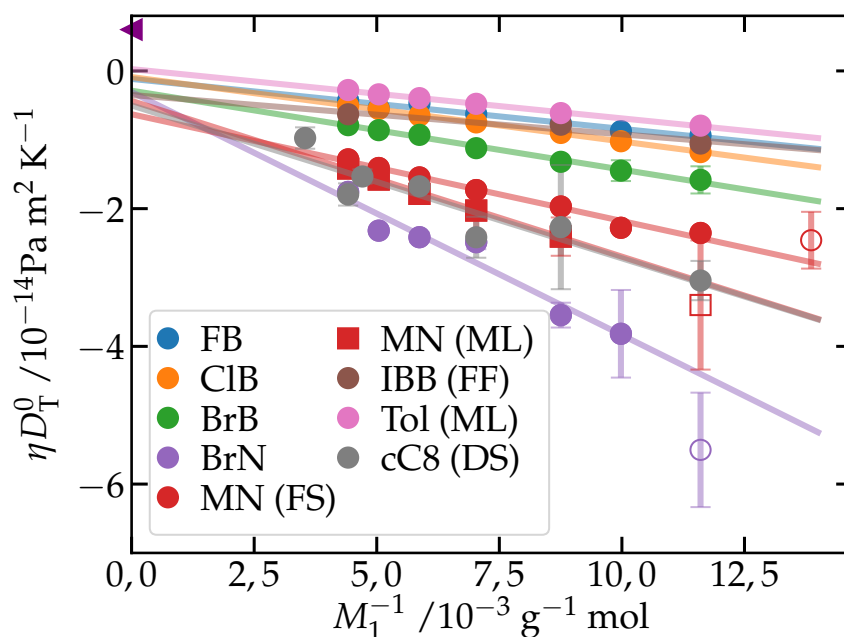
#### 7.2.4. Polyethylen-Oligomere in unterschiedlichen Lösungsmitteln

Wie bereits in Abschnitt 7.2.2 erwähnt stellen die Alkane die Oligomere von Polyethylen dar. Dieses Polymer erreicht im Allgemeinen nicht (vgl. Abb. 7.1 (*rechts*) bzw. [29]) den Grenzwert  $\eta D_T^\infty$  auf Grund des kleinen Kuhn-Segments ( $M_K = 230 \text{ g mol}^{-1}$ ) und der damit hohen Flexibilität des Polymers. Diese Beobachtungen werden im Folgenden überprüft. Dazu wird  $D_T$  der Halogenbenzol/Alkan- und Bromnaphthalin/Alkan-Mischungen, sowie auch Thermodiffusionskoeffizienten aus der Literatur für Methyl-naphthalin [20, 88, 113], Isobutylbenzol [105] und Toluol [20, 113] jeweils nach  $c \rightarrow 1$  extrapoliert (siehe Anhang Abschnitt B.3), d.h. man befindet sich im Bereich unendlich verdünnten Lösungsmittels (Alkan). Es ist zu beachten, dass beim Betrachtungswechsel der Komponenten ein Vorzeichenwechsel des Thermodiffusionskoeffizienten mit einher geht, z.B. Fluorbenzol gemischt mit Hexan:  $D_T(\text{FB/Hexan}) = -D_T(\text{Hexan/FB})$ .

Abb. 7.9 zeigt  $\eta D_T^0$  gegen  $1/M_1$  aufgetragen, wobei nun  $M_1$  die Molmasse des Alkans (Komponente 1) und  $\eta$  die Viskosität des jeweiligen Lösungsmittels darstellt. Zudem wurden Daten für Cyclooktan (cC8) hinzugefügt, welche in diesem Kontext zusammen mit Toluol/Alkan-Mischungen bereits in [29] besprochen wurden.

Die Daten in Abb. 7.9 sind im Wesentlichen entsprechend  $M_2$  angeordnet, so liegen bei den kleinsten  $M_2$  (Toluol) die betragsmäßig niedrigsten Werte für  $\eta D_T^0$  und entsprechend die größten bei den höchsten Werten für  $M_2$  (Bromnaphthalin) vor. Weiterhin zeigen die Daten einen nahezu linearen Verlauf in  $1/M_1$ , weswegen der Trend der Daten für  $1/M_1 \rightarrow 0$  mittels Geraden verdeutlicht wurde. Offene Symbole wurden nicht zur Geradenbildung verwendet.

Keine der Mischungen erreicht  $\eta D_T^\infty$  (in Abb. 7.9 in Form eines Dreiecks bei  $1/M_1 = 0$  dargestellt), was der eingangs genannten Erwartung entspricht. Jedoch scheint sich auch hier eine Konvergenz der Daten für den Bereich  $1/M_1 \rightarrow 0$  zu finden, welche das Intervall  $-0,63 \times 10^{-14} \text{ Pa m}^2 \text{ K}^{-1}$  -  $0,03 \times 10^{-14} \text{ Pa m}^2 \text{ K}^{-1}$  aufspannt.



**Abbildung 7.9.:**  $\eta D_T^0$  der Alkane in unterschiedlichen Lösungsmitteln gegen die inverse Molmasse  $1/M_1$  der Alkane aufgetragen. Die Legende bezeichnet das jeweilige Lösungsmittel, wobei die Kürzel in Klammern die Literaturdaten kennzeichnen: ML [20, 113], FS [88], FF [105], DS [29]. Hierbei wurden die Daten der Cyclooctan-Mischungen bei  $T = 23^\circ\text{C}$  und alle weiteren Mischungen bei  $T = 25^\circ\text{C}$  bestimmt. Die Geraden repräsentieren den Trend der Daten, wobei offene Symbole hierzu nicht betrachtet wurden. Der Grenzwert  $\eta D_T^\infty$  wurde bei  $1/M_1 = 0$  in Form eines Dreiecks markiert.

## 7.3. Diskussion

Unter Abschnitt 7.2 wurden verschiedene Systeme betrachtet: kleine Moleküle bis hin zu Polymeren, (teils polyzyklische) aromatische Kohlenwasserstoffe oder lineare Ketten wie im Falle der Alkane. Bemerkenswert ist hierbei, dass all diese Systeme nicht nur jeweils einen gemeinsamen Grenzwert für  $M_2/M_1 \rightarrow 0$  aufweisen, sondern dieser bei annähernd allen Systemen stets in der Nähe von  $\eta D_T^\infty = 0,6 \times 10^{-14} \text{ Pa m}^2 \text{ K}^{-1}$  liegt.

Im Folgenden wird anhand des (Pseudo-)Isotopeneffekts eine semi-quantitative Erklärung für diesen gemeinsamen, beinahe universellen Grenzwert von  $\eta D_T^\infty$  gegeben. Zudem wird im Rahmen dessen eine relevante Längenskala abgeschätzt.

### Universeller Grenzwert von $\eta D_T$ als Folge des (Pseudo-)Isotopeneffekts

Der Soretkoeffizient lässt sich, wie bereits in Kapitel 5 dargelegt, in zwei additive Beiträge, gemäß  $S_T = S_T^{\text{iso}} + S_T^{\text{chem}}$ , zerlegen. Im Falle der Alkane, welche chemisch im Wesentlichen identisch sind, kann  $S_T^{\text{chem}} \approx 0$  angenommen werden (vgl. Abb. 5.10). Damit lässt sich der Soretkoeffizient der Alkan/Alkan-Mischungen wie folgt beschreiben:

$$\begin{aligned} S_T \approx S_T^{\text{iso}} &= (a + b) \frac{M_1 - M_2}{M_1 + M_2} \\ &= (a + b) \frac{1 - (M_2/M_1)}{1 + (M_2/M_1)} \end{aligned} \quad (7.4)$$

Betrachtet man nun Gl. (7.4) im Grenzfall  $M_2/M_1 \rightarrow 0$  erhält man einen Ausdruck der molmassenunabhängig wird:

$$\lim_{M_2/M_1 \rightarrow 0} S_T^{\text{iso}} = (a + b) \approx 1,1 \times 10^{-2} \text{ K}^{-1} \quad (7.5)$$

Es wurde an dieser Stelle bewusst Gl. (5.10) anstatt wie zuvor Gl. (5.11) gewählt, da letztere keine Extrapolation für  $M_2/M_1 \rightarrow 0$  zulässt. Die Parameter  $a$  und  $b$  wurden dabei entsprechend nach [82] gewählt, was jedoch keiner großen Abweichung der in Kapitel 5 verwendeten Werte ( $a + b \approx 1,3 \times 10^{-2} \text{ K}^{-1}$ ) entspricht.

Betrachtet man weiterhin, dass der Thermodiffusionskoeffizient als Produkt des Soret- und Diffusionskoeffizienten gegeben ist, lässt sich schreiben

$$\begin{aligned} D_T &= S_T D = (S_T^{\text{iso}} + S_T^{\text{chem}}) D \\ &\approx S_T^{\text{iso}} D \equiv D_T^{\text{iso}} \end{aligned} \quad (7.6)$$

$D_T^{\text{iso}}$  beschreibt damit den Thermodiffusionskoeffizienten bei dem der Soretkoeffizient einzig durch den Isotopeneffekt beschrieben wird. Da die Alkan/Alkan-Mischungen, wie bereits erwähnt, einen verschwindenden chemischen Beitrag  $S_T^{\text{chem}}$  liefern, bietet es sich an diese experimentellen Daten mit den berechneten  $D_T^{\text{iso}}$  zu vergleichen. Hierzu

**Tabelle 7.3.:** Selbstdiffusionskoeffizienten  $D_{22}$  der Alkane bei  $T = 25^\circ\text{C}$ . Literaturquellen: (a) gemittelte Daten aus [116], (b) entnommen [117], (c) entnommen [118] und (d) extrapoliert aus [119]. Wegen fehlender Angabe von Unsicherheiten in der genannten Literatur, konnten hier ebenfalls keine Fehler angegeben werden.

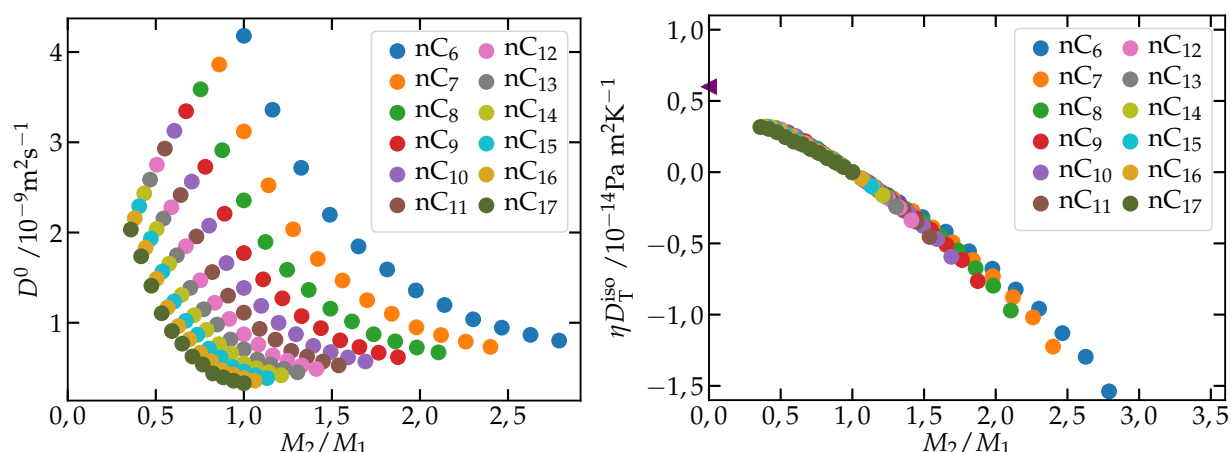
Substanz	$D_{22} / 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	Quelle
Hexan	4,18	a
Heptan	3,12	b
Oktan	2,356	c
Nonan	1,772	c
Dekan	1,386	c
Undekan	1,112	c
Dodekan	0,871	c
Tridekan	0,707	c
Tetradekan	0,550	c
Pentadekan	0,461	c
Hexadekan	0,387	c
Heptadekan	0,33	d

werden Diffusionskoeffizienten im verdünnten Bereich benötigt. In der Literatur [115] findet sich eine Parametrisierung für den Diffusionskoeffizienten von Alkan/Alkan-Mischungen:

$$D_{12}^0 = D_{22} + \frac{1}{0,1964 - 0,06785 n_2} \times 10^{-5} \log_{10} \left( \frac{n_1}{n_2} \right). \quad (7.7)$$

Dabei beschreibt  $D_{12}^0$  (in  $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) den Diffusionskoeffizienten von Komponente 1 in Komponente 2 (im Weiteren als  $D^0$  bezeichnet) im Bereich unendlicher Verdünnung.  $D_{22}$  stellt den Selbstdiffusionskoeffizienten des entsprechenden Lösungsmittels dar. Diese finden sich in anderweitiger Literatur und sind in Tab. 7.3 gesammelt aufgeführt.  $n_1, n_2$  bezeichnen die Anzahl der Kohlenstoffatome in Komponente 1 bzw. Komponente 2.

Abb. 7.10 (*links*) zeigt die nach Gl. (7.7) berechneten Diffusionskoeffizienten der Alkan/Alkan-Mischungen in unendlicher Verdünnung. Diese Daten werden nun mit dem jeweiligen  $S_T^{\text{iso}}$  der Mischung sowie der Viskosität  $\eta$  von Komponente 2 (Lösungsmittel) multipliziert; dies ist in Abb. 7.10 (*rechts*) dargestellt. Hierbei fallen erneut die Daten aufeinander und bilden annähernd eine Gerade. Ein direkter Vergleich von Abb. 7.10 (*rechts*) und Abb. 7.6 ist in Abb. 7.11 gezeigt. Hierbei wurden die Daten  $\eta D_T$  mit  $D_T$  anhand Gl. (7.2) bzw. (7.3) in Form von vollen Symbolen dargestellt. Die offenen Symbole bezeichnen  $\eta D^0 S_T^{\text{iso}} \equiv \eta D_T^{\text{iso}}$  unter Verwendung von Gl. (7.7) zur Berechnung von  $D^0$ .

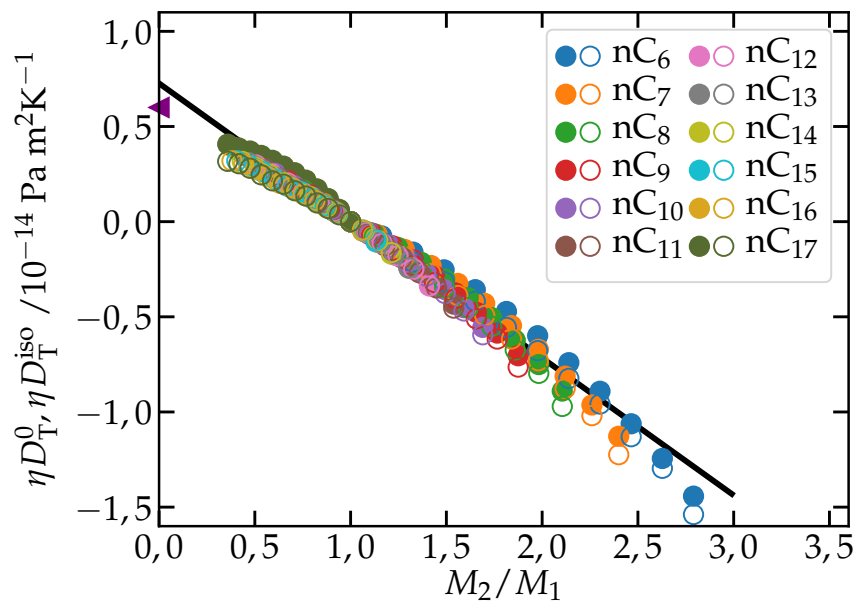


**Abbildung 7.10.:** *links:* Diffusionskoeffizienten  $D^0$  nach Gl. (7.7) in unendlicher Verdünnung der Alkan/Alkan-Mischungen gegen das Molmassenverhältnis  $M_2/M_1$  der Mischungskomponenten aufgetragen. Die Legende bezeichnet hierbei jeweils Komponente 1.  
*rechts:*  $\eta D_T^{\text{iso}}$  ebenfalls gegen das Molmassenverhältnis  $M_2/M_1$  aufgetragen.  $\eta D_T^{\text{iso}}$  wurde in Form eines Dreiecks bei  $M_2/M_1 = 0$  eingezeichnet. Beide Abbildungen gelten für  $T = 25^\circ\text{C}$ .

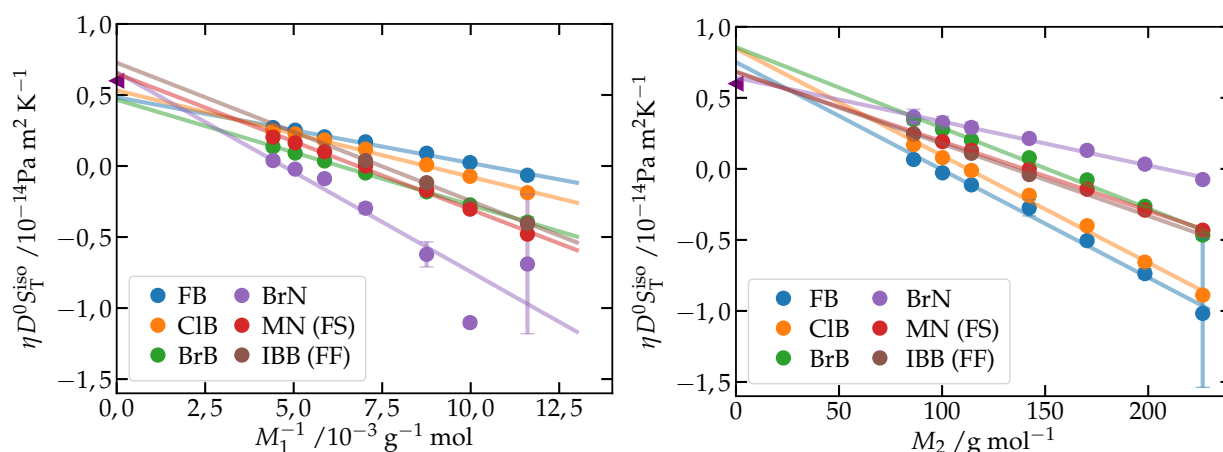
Es zeigt sich eine beinahe perfekte Übereinstimmung der unterschiedlichen Datensätze. Damit lässt sich zeigen, dass die verdünnten Alkan/Alkan-Mischungen, sowie die Extrapolation  $M_2/M_1 \rightarrow 0$ , einzig durch den Isotopeneffekt des Soretkoeffizienten beschrieben werden können. Das Abflachen der Daten im Bereich kleiner  $M_2/M_1$  steht dabei nicht im Widerspruch zur Extrapolation  $M_2/M_1 \rightarrow 0$ , sondern weist auf eine zunehmende Flexibilität des Alkans hin. Wie bereits zuvor erwähnt stellen die Alkane die Polyethylen-Oligomere dar und erreichen mit Hexadekan ( $M = 226,44 \text{ g mol}^{-1}$ ) die Größenordnung des Kuhnsegments von Polyethylen ( $M_K \approx 230 \text{ g mol}^{-1}$ ).

Der Umstand, dass Alkane in anderen Lösungsmitteln wie Halogenbenzolen, Naphthalinderivaten, Toluol, Isobutylbenzol oder Cyclooktan (vgl. Abb. 7.9) nicht  $\eta D_T^{\text{iso}}$  erreichen, kann nun mit den unterschiedlichen chemischen Beiträgen zum Soretkoeffizienten erklärt werden.

Um dies näher zu untersuchen wird im Folgenden  $\eta D_T^{\text{iso}}$  der Mischungen bei denen das Alkan als Komponente 1 betrachtet wurde (vgl. Abschnitt 7.2.4), sowie jener Mischungen bei denen die Alkane als Lösungsmittel betrachtet wurden (vgl. Abschnitt 7.2.1), bestimmt. Hierzu wurden die Diffusionskoeffizienten am jeweiligen Konzentrationsrand (siehe hierzu auch Abschnitt B.2 des Anhangs) betrachtet und mit dem entsprechenden  $S_T^{\text{iso}}$  multipliziert.



**Abbildung 7.11.:**  $\eta D_T^0$  bzw.  $\eta D_T^{\text{iso}}$  der Alkan/Alkan-Mischungen bei  $T = 25^\circ\text{C}$  gegen das Molmassenverhältnis der Mischungskomponenten aufgetragen. Die vollen Symbole bezeichnen die Daten welche anhand der Parametrisierung für  $D_T$  nach Gl. (7.2) bzw. (7.3) berechnet wurden (vgl. Abb. 7.6). Die Daten welche anhand des reinen Isotopeneffekts berechnet wurden ( $\eta D_T^{\text{iso}}$ , siehe Abb. 7.10 (rechts)) sind in Form der offenen Symbole gekennzeichnet. Die schwarze Gerade wurde aus Abb. 7.6 übernommen. Das Dreieck bei  $M_2/M_1 = 0$  markiert  $\eta D_T^\infty$ . Abbildung vgl. [109].



**Abbildung 7.12.:**  $\eta D_T^{0\text{iso}}$  unterschiedlicher Systeme bei  $T = 25^\circ\text{C}$ . *links:* Mischungen von Alkanen in unterschiedlichen Lösungsmitteln gegen das Inverse der Molmasse von Komponente 1 (Analog zu Abb. 7.9) aufgetragen. Die Legende bezeichnet das jeweilige Lösungsmittel. *rechts:* unterschiedliche Moleküle in Alkanen gegen die Molmasse des jeweiligen Lösungsmittels (Alkan) aufgetragen (Analog zu Abb. 7.4). Hierbei bezeichnet die Legende Komponente 1. In beiden Abbildungen wurde  $\eta D_T^\infty$  in Form eines Dreiecks bei  $1/M_1 = 0$  bzw.  $M_2 = 0$  eingezeichnet.

Abb. 7.12 (*links*) zeigt  $\eta D_T^{\text{iso}}$  für den Fall der Alkane in verschiedenen Lösungsmitteln, genauer in jeweils Fluorbenzol, Chlorbenzol, Brombenzol, Bromnaphthalin, Methyl-naphthalin, sowie Isobutylbenzol. Für die restlichen Systeme (Toluol und Cyclooctan) aus Abb. 7.9 sind keine Diffusionskoeffizienten verfügbar und konnten daher nicht mit betrachtet werden.

Ein Vergleich von  $\eta D_T^{\text{iso}}$  mit  $\eta D_T^0$  dieser Mischungen zeigt, dass die Daten ohne den chemischen Beitrag einen höheren Wert liefern und der Unterschied zwischen den verschiedenen Systemen deutlich geringer ist. Die Reihung der Daten gemäß der Molmasse des Lösungsmittels, sowie die Molmassenabhängigkeit bezüglich  $1/M_1$  ist hierbei jedoch unverändert. Die Extrapolationen in den Bereich  $1/M_1 \rightarrow 0$  spannen dabei das Intervall von  $0,47 \times 10^{-14} \text{ Pa m}^2 \text{ K}^{-1}$  bis  $0,73 \times 10^{-14} \text{ Pa m}^2 \text{ K}^{-1}$  auf und streuen somit annähernd symmetrisch um  $\eta D_T^\infty$ . Es zeigt sich also, dass bei einer Betrachtung der Daten bei welchen der Soretkoeffizient rein durch den Isotopeneffekt beschrieben wird, der Grenzwert  $\eta D_T^\infty$  erreicht wird, was hingegen in den experimentellen Daten für  $\eta D_T^0$  auf Grund von  $S_T^{\text{chem}}$  nicht der Fall ist.

Als weiteres System werden nun die verfügbaren Mischungen aus Abb. 7.4, d.h. Fluor-, Chlor-, Brombenzol, Methyl-, Bromnaphthalin sowie Isobutylbenzol in Alkanen erneut betrachtet, wobei es hierbei interessant ist, da bereits die experimentellen Werte  $\eta D_T^0$  den Grenzwert  $\eta D_T^\infty$  erreichen. Abb. 7.12 (*rechts*) zeigt  $\eta D_T^{\text{iso}}$  für die genannten

Systeme gegen die Molmasse  $M_2$  des jeweiligen Lösungsmittels (Alkan) aufgetragen.

Vergleicht man nun  $\eta D_T^0$  mit  $\eta D_T^{\text{iso}}$ , zeigt sich eine deutliche Veränderung der Daten. So ergibt sich weiterhin ein im Wesentlichen linearer Verlauf mit der selben Reihung der Daten gemäß  $M_1$ , jedoch hat sich die Molmassenabhängigkeit bezüglich  $M_2$  geändert. In Abb. 7.4 wurde der Trend von  $\eta D_T^0$  durch steigende wie auch fallende Geraden beschrieben, wohingegen sich für  $\eta D_T^{\text{iso}}$  ausschließlich fallende Geraden ergeben. Trotz der Unterschiede zwischen den experimentellen Werten und jenen welche anhand des Isotopenbeitrags abgeschätzt wurden, extrapolieren beiden Fälle in das annähernd selbe Intervall, welches bei  $\eta D_T^{\text{iso}}$  den Bereich  $0,64 \times 10^{-14} \text{ Pa m}^2 \text{ K}^{-1}$  -  $0,86 \text{ Pa m}^2 \text{ K}^{-1}$  umfasst. Dies ist besonders dahingehen erstaunlich, da der chemische Beitrag zum Soretkoeffizient  $S_T^{\text{chem}}$  (vgl. Abb. 5.3 und 5.5) in der selben Größenordnung liegt wie die gemessenen Soretkoeffizienten. Im Bereich  $M_1 \gg M_2$  scheint dieser jedoch keinen bzw. nur einen verschwindend kleinen Beitrag zu liefern.

### Relevante Längenskala

Betrachtet man den Thermodiffusionskoeffizienten als das Produkt aus Soret- und Diffusionskoeffizient so lässt sich für  $\eta D_T$  unter Verwendung der Stokes-Einstein-Gleichung (siehe Gl. (8.3) in Kapitel 8) schreiben:

$$\eta D_T = \eta D S_T = \eta \frac{k_B T}{6\pi\eta R} S_T \Rightarrow R = \frac{k_B T}{6\pi} \frac{S_T}{\eta D_T} \quad (7.8)$$

Somit kann hier der hydrodynamische Radius in der Stokes-Einstein-Gleichung als Längenskala aufgefasst werden, welche das Kopplungsglied zwischen dem Soretkoeffizienten und dem Produkt  $\eta D_T$  darstellt.

Im vorangegangenen Abschnitt wurde gezeigt, dass  $\eta D_T^\infty$  durch den Isotopeneffekt des Soretkoeffizienten bestimmt ist. Nun kann  $S_T^{\text{iso}}$  im Bereich  $M_2/M_1 \rightarrow 0$  gemäß Gl. (7.5) ausgedrückt werden und man erhält:

$$R = \frac{k_B T}{6\pi} \frac{S_T^{\text{iso}}}{\eta D_T^\infty} \approx \frac{k_B T}{6\pi} \frac{a+b}{\eta D_T^\infty} \approx 4,0 \text{ Å} \equiv R^\infty \quad (7.9)$$

Diese Länge wird in Anlehnung an  $\eta D_T^\infty$  im Folgenden als  $R^\infty$  bezeichnet. Diese Größenordnung entspricht auch den Radien der Alkane und Halogenbenzole wie in Kapitel 8 gezeigt. Ausgehend von diesen Überlegungen kann nun auch der Grenzwert  $\eta D_T^\infty$  für Polymermischungen betrachtet werden. Wie unter Abschnitt 7.1 bzw. gemäß [29] erwähnt, wird  $\eta D_T^\infty$  für ein Polymer erst dann erreicht wenn das Kuhnsegment des Polymers groß genug ist, d.h.  $M_K \geq 1 \text{ kg mol}^{-1}$ . Im Folgenden wird nun hierfür ebenfalls eine entsprechende Längenskala abgeschätzt. Anhand der Daten von RAUCH [120] kann ein Skalengesetz für den Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit der Polymermolmasse für Polystyrol/Toluol-Mischungen im Bereich  $M_w \leq 10 \text{ kg mol}^{-1}$  gefunden werden:

$$D = (5 \pm 1) \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \left( \frac{M_w}{M_{\text{Ref}}} \right)^{-0,5}, \quad (7.10)$$



mit der Referenz  $M_{\text{Ref}} = 1 \text{ kg mol}^{-1}$ . Setzt man nun  $M_w = M_K = 1 \text{ kg mol}^{-1}$  in Gl. (7.10) ein, so erhält man mittels der Stokes-Einstein-Gleichung die Längenskala für das Kuhnsegment:  $R_K^\infty = (7 \pm 2) \text{ \AA}$ . Im Vergleich zu  $R^\infty$  liegt man hier bei einem höheren Wert, jedoch nach wie vor in der selben Größenordnung.

Da das Kuhnsegment keine scharf definierte Größe ist, wird nun abgeschätzt, welcher Molmasse  $S_T^{\text{iso}} = (a + b) = 1,1 \times 10^{-2} \text{ K}^{-1}$  entsprechen würde. Auch hier kann anhand der Daten aus [120] ein Skalengesetz für den Soretkoeffizient von Polystyrol/Toluol-Mischungen im Bereich kurzer Ketten  $M_w \leq 10 \text{ kg mol}^{-1}$  gefunden werden:

$$S_T = (1,8 \pm 0,2) \times 10^{-2} \text{ K}^{-1} \left( \frac{M_w}{M_{\text{Ref}}} \right)^{0,58}, \quad (7.11)$$

ebenfalls mit der Referenzmolmasse  $M_{\text{Ref}} = 1 \text{ kg mol}^{-1}$ . Für  $S_T^{\text{iso}}$  erhält man nach Gl. (7.11) ein Kuhnsegment der molaren Masse  $M_{\tilde{K}} = (0,4 \pm 0,2) \text{ kg mol}^{-1}$ , was mit Gl. (7.10) und (8.3) einer Länge von  $R_{\tilde{K}}^\infty = (5 \pm 2) \text{ \AA}$  entspricht. Somit erhält man stets eine vergleichbare Längenskala, welche der Größenordnung der betrachteten Moleküle bzw. der relevanten Wiederholeinheit der Polymere (Kuhnsegmente) entspricht.

## 7.4. Kurzzusammenfassung

Polymere weisen ab einer entsprechend großen Kettenlänge einen konstanten Thermoeffusionskoeffizienten auf, der lediglich von der Lösungsmittelviskosität abhängt. Dieser Plateauwert variiert von Polymer zu Polymer und hängt dabei von dessen Flexibilität bzw. der Größe des jeweiligen Kuhn-Segments ab. Überschreitet das Kuhn-Segment eine gewisse Größe, so ergibt sich erneut ein Plateauwert, welcher bei  $\eta D_T^\infty \equiv 0,6 \times 10^{-14} \text{ Pa m}^2 \text{ s}^{-1}$  liegt. Allgemein findet sich somit für Polymere in Lösung mit einem entsprechend großen Kuhnsegment ein kollektiver Grenzwert für  $M_2/M_1 \rightarrow 0$ .

In dieser Arbeit konnte mit Hilfe der Alkane, welche ein Lösungsmittel variabler Molmasse darstellen, in Mischung mit unterschiedlichen Molekülen ebenfalls  $\eta D_T^\infty$  im Grenzwert  $M_1 \gg M_2$  gefunden werden. Dabei wurden neben den eigenen Messungen der Halogenbenzol/Alkan- und Bromnaphthalin/Alkan-Mischungen auch Literaturdaten für weitere Moleküle in Alkanen (Methylnaphthalin, Toluol und Isobutylbenzol), sowie Alkan/Alkan-Mischungen betrachtet.

Nicht nur das jeweilige Zusammenlaufen der Daten auf einen Punkt, sondern auch der absolute Grenzwert aller Daten, konnte mit dem asymptotischen Pseudo-Isotopeneffekt des Soretkoeffizienten beschrieben werden. Damit konnten auch Abweichungen von  $\eta D_T^\infty$  im Rahmen des chemischen Beitrages zum Soretkoeffizienten erklärt werden. Abschließend wurde noch anhand der Stokes-Einstein-Gleichung eine relevante Längenskala abgeschätzt, welche jeweils der Molekülgröße der betrachteten Substanzen entspricht und im Falle von Polymeren die relevante Größe bzgl. der Thermoeffusion (Kuhn-Segment) wiedergibt.



## 8. Tracer-Diffusionskoeffizienten

Eine häufig genutzte Beziehung um die Größe eines diffundierenden Teilchens in einer Lösung abzuschätzen ist die *Stokes-Einstein-Gleichung*. Diese verknüpft den Diffusionskoeffizienten mit einem effektiven Teilchenradius. Im Folgenden werden kurz die theoretischen Grundlagen aufgeführt und damit anschließend der Radius der betrachteten Halogenbenzole sowie der Alkane abgeschätzt. Zudem werden anhand von Literaturdaten die Grenzen des Modells aufgezeigt, da es sich um molekulare Mischungen ähnlicher Größe handelt.

### 8.1. Spezielle Grundlagen

Nach EINSTEIN [121, 122, 123, 124] kann der Diffusionskoeffizient  $D$  wie folgt ausgedrückt werden:

$$D = \frac{k_B T}{\xi}, \quad (8.1)$$

mit Boltzmann-Konstante  $k_B$  und Temperatur  $T$ .  $\xi$  stellt hierbei einen Reibungsterm dar. Wird das diffundierende Teilchen als Kugel mit Radius  $R$  in einem viskosen Medium betrachtet, so kann die Stokes-Reibung verwendet werden [125]:

$$\xi = 6\pi\eta R \quad (8.2)$$

wobei  $\eta$  die dynamische Viskosität des die Kugel umgebenden Fluids (Lösungsmittel) bezeichnet. Somit erhält man aus Gl. (8.1) und (8.2) die *Stokes-Einstein-Gleichung*:

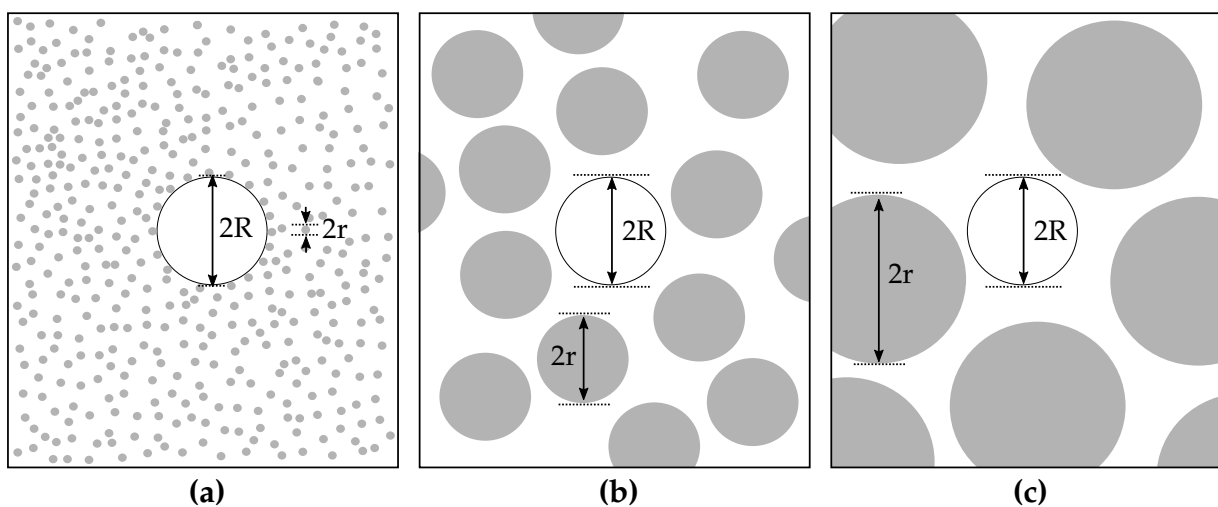
$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_H}. \quad (8.3)$$

Der Radius wird hier als hydrodynamischer Radius  $R_H$  bezeichnet um zu kennzeichnen, dass es sich um einen effektiven Radius handelt. Dieser ist zu interpretieren als Radius einer Vollkugel mit Diffusionskoeffizient  $D$ . Gl. (8.3) gilt, wenn die umströmte Kugel in einem homogenen Fluid betrachtet wird. Hierbei wird angenommen, dass die Flüssigkeitsschicht an der Kontaktfläche der Kugel mitgenommen wird. Diese Haftbedingung, in der Literatur als *stick boundary condition* zu finden, wird im Folgenden als *stick* bezeichnet. Da in realen Fluiden Moleküle endlicher Größe vorliegen, werden diese vereinfacht als Kugeln mit Radius  $r$  angenommen, die das betrachtete, diffundierende, Molekül

mit Radius  $R$  umgeben. Die *stick*-Bedingung findet hierbei Gültigkeit im Falle von  $R \gg r$ . Liegt nun eine Mischung aus Teilchen vergleichbarer Größenordnung vor, also  $R \approx r$ , kann nicht mehr von einer anhaftenden sondern gleitenden Flüssigkeitsschicht gesprochen werden. Diese Bedingung findet man als *slip boundary condition* und wird entsprechend als *slip* bezeichnet. Hierfür ändert sich der Reibungsterm  $\zeta$  aus Gl. (8.2) und wird verallgemeinert ausgedrückt als [126]:

$$\zeta = \alpha \pi \eta R \quad (8.4)$$

Abb. 8.1 skizziert die unterschiedlichen Randbedingungen.



**Abbildung 8.1.:** Verschiedene Szenarien für das Stokes-Einstein-Bild, wobei  $R$  den Radius der Kugel mit Diffusionskoeffizienten  $D$  (weiße Kugel) und  $r$  den Radius des Lösungsmittels (graue Kugel) darstellt.

- (a)  $R \gg r$ : Annahme der *stick*-Bedingung gültig, d.h. das Fluid haftet an der Kugel. Es kann  $\alpha = 6$  verwendet werden.
- (b)  $R \approx r$ : In diesem Bereich sind umgebende Moleküle und betrachtetes Molekül in der selben Größenordnung und  $\alpha = 4$  findet in der nun vorliegenden *slip*-Bedingung Anwendung.
- (c)  $R < r$ : Die Modellvorstellung einer Kugel im viskosen Medium verliert in diesem Fall vollständig an Bedeutung und die Stokes-Einstein-Gleichung ergibt keine physikalisch sinnvollen Ergebnisse mehr.

## 8.2. Größenbestimmung der Halogenbenzole

Im Folgenden werden die hydrodynamischen Radien (gemäß Abschnitt 8.1) berechnet. Hierzu benötigt man den Diffusionskoeffizienten des jeweiligen Halogenbenzols in unendlicher Verdünnung (Einzelmolekül, Tracer-Diffusion). Gemessen wurden die Diffusionskoeffizienten konzentrationsabhängig über den gesamten Konzentrationsbereich für alle Halogenbenzol/Alkan-Mischungen. Diese wurden anschließend im Bereich  $c \leq 0,5$  linear für  $c \rightarrow 0$  extrapoliert. Details zu den Extrapolationen und zugehöriger Fehlerabschätzung finden sich im Anhang unter Abschnitt B.2. Die aus den extrapolierten Diffusionskoeffizienten bestimmten Radien sind in Abb. 8.2 gezeigt. Bei der Berechnung der Radien nach Gl. (8.3) wurde  $\alpha = 6$  verwendet und die Größenverhältnisse von gelöstem Teilchen und Lösungsmittel vorerst nicht berücksichtigt.

Es lässt sich ein, in erster Näherung linearer Zusammenhang zwischen berechneten Radius und Molekulargewicht<sup>1</sup> des Alkans (Lösungsmittel) feststellen. Diese unterschiedlichen Werte würden implizieren, dass sich die Größe und damit die Geometrie der Halogenbenzole in Abhängigkeit des Mischungspartners ändert, was jedoch nicht der Fall ist, da es sich um starre Moleküle handelt. Ergänzend zu den Messwerten wurden in Abb. 8.2 die Literaturwerte für das jeweilige Halogenbenzol mit eingezeichnet.

Diese Werte beschreiben nicht einen hydrodynamischen Radius wie im Falle der Stokes-Einstein-Gleichung, sondern entstammen unterschiedlicher Modelle und der jeweiligen Interpretation eines Teilchenradius (van der Waals Volumen [127], harte Kugeln [127], Carnahan-Starling van der Waals Gleichung [128] sowie Lennard-Jones Potential [128]). Es fällt auf, dass keiner der berechneten Werte mit den Radien anderer Modelle übereinstimmt, was darauf deutet, dass die bisher unbeachteten Größenverhältnisse und damit die Wahl von  $\alpha$  von Bedeutung sind.

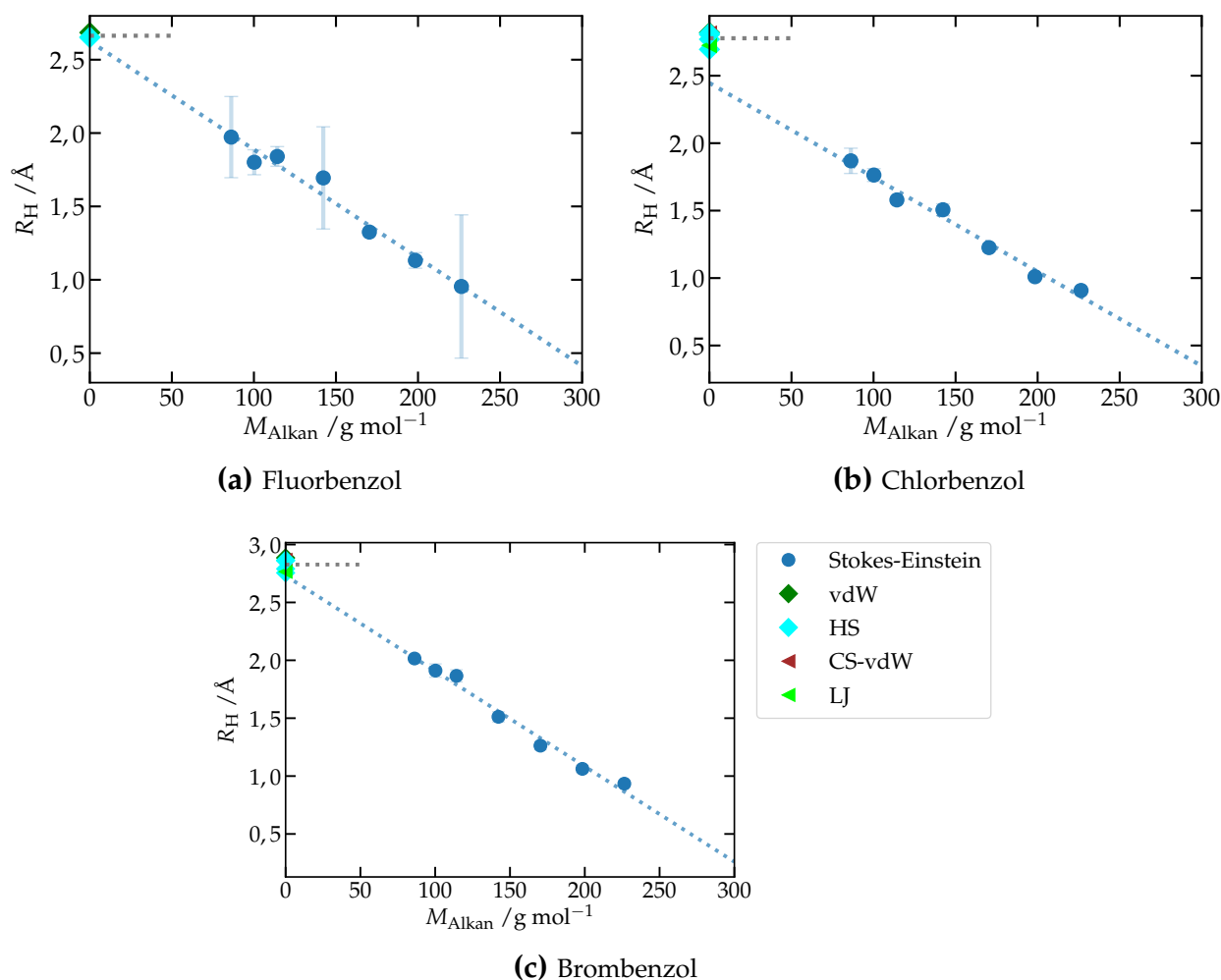
Eine lineare Extrapolation für kleine Molekulargewichte ( $M_{\text{Alkan}} \rightarrow 0$ ) findet im Falle von Fluor- und Brombenzol gute Übereinstimmung mit den entsprechenden Literaturwerten. Bei Chlorbenzol liefert die Extrapolation einen Wert, welcher etwas ( $\approx 12 - 17\%$ ) unterhalb der Literaturdaten liegt, was jedoch im Rahmen dieser Abschätzung wenig ins Gewicht fällt. D.h. im Grenzwert eines unendlich leichten (und damit unendlich kleinen) Lösungsmittelmoleküls (Alkan) würde man den korrekten bzw. Literaturwert erhalten. Dies bestätigt die Erwartung im Stokes-Einstein-Bild gemäß Abb. 8.1, nämlich dass Gl. (8.3) im Grenzfalle  $R \gg r$  gilt. Die Abhängigkeit der errechneten Radien aller betrachteten Halogenbenzole führt zu der Annahme, dass  $\alpha = 6$  nicht oder nur teilweise die richtige Wahl ist, da bei den verschieden langen Alkanen auch unterschiedliche Größenverhältnisse zwischen Komponente 1 (Halogenbenzol) und Komponente 2 (Alkan) der Mischung, wie in Abb. 8.1 skizziert, vorliegen.

<sup>1</sup>Im Folgenden wird, gerade bei den Alkanen, die Masse verwendet um Größenunterschiede darzustellen. Da sich bei Alkanen unterschiedlicher Länge nur die Anzahl der  $\text{CH}_2$ -Anteile ändert, muss sich folglich bei verschiedenen Molekulargewicht auch dessen Größe ändern. Eine genaue Angabe der Alkanradien ist schwierig, da es sich hierbei nicht um steife, sondern flexible Kettenmoleküle handelt. Eine Abschätzung der Alkanradien ist in Abschnitt 8.3 gezeigt.

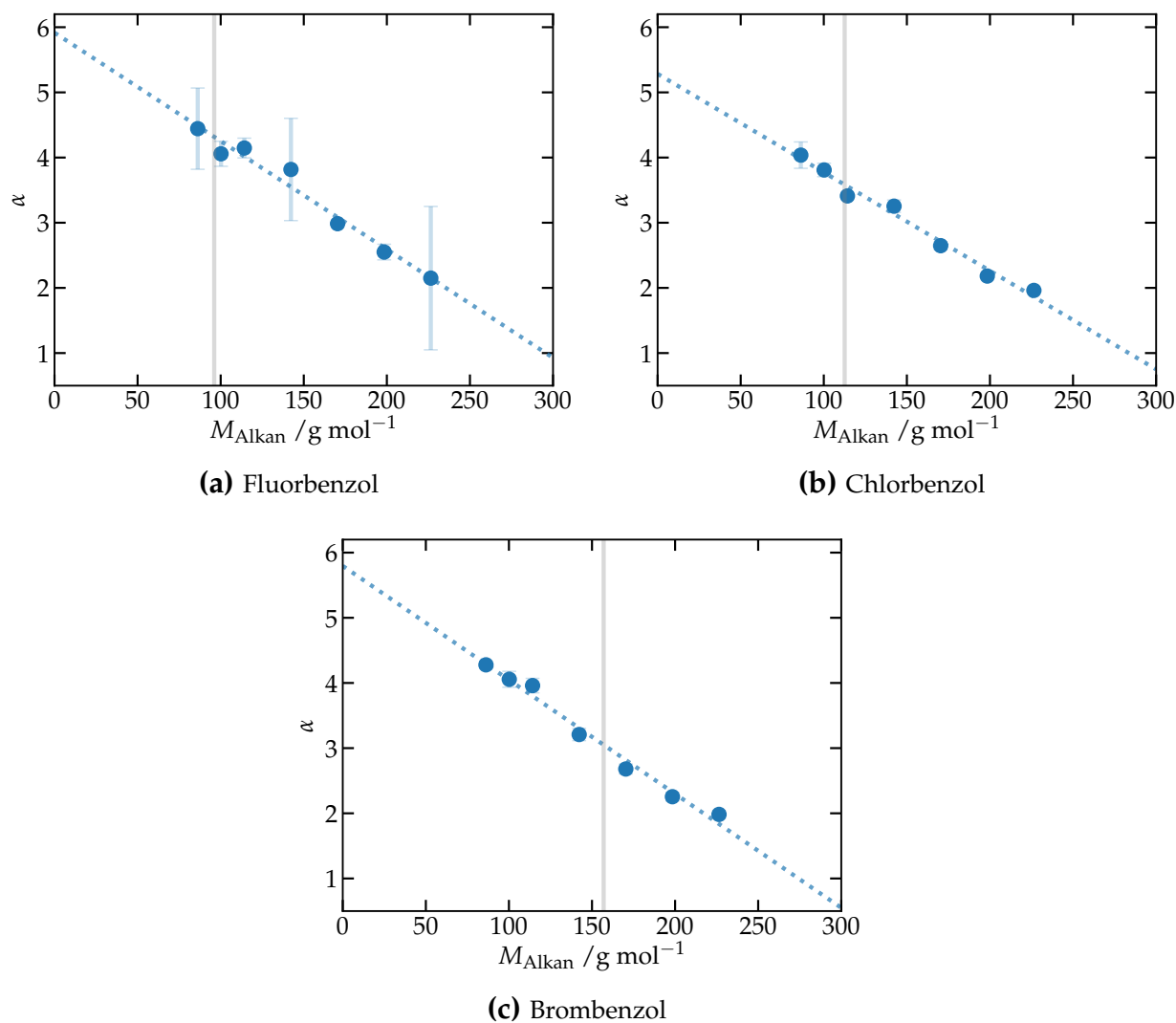
Nachfolgend wurde nun der Mittelwert aus den Literaturdaten des jeweiligen Halogenbenzols als optimaler Wert betrachtet und anhand des experimentell bestimmten Diffusionskoeffizienten (in unendlicher Verdünnung) den hierfür nötigen Wert für  $\alpha$  berechnet, gemäß

$$\alpha = \frac{k_B T}{\pi \eta D R_H}. \quad (8.5)$$

Abb. 8.3 zeigt die Werte von  $\alpha$  für die verschiedenen Mischungen. Hier zeigt sich erwartungsgemäß das selbe lineare Verhalten  $\alpha \propto -M_{\text{Alkan}}$ . Betrachtet man hierbei die Extrapolation für unendlich kleine Molmassen, also einem Verhältnis  $M_{\text{Halogenbenzol}}/M_{\text{Alkan}} \rightarrow \infty$ , so erhält man  $\alpha \approx 6$ , d.h. auch in dieser Herangehensweise ist Gl. (8.3) für  $R \gg r$  gültig.



**Abbildung 8.2.:** Hydrodynamische Radien  $R_H$  der Halogenbenzole Fluorbenzol (a), Chlorbenzol (b) und Brombenzol (c). Die Radien wurden mit der Stokes-Einstein-Gleichung (Gl. (8.3)) und  $\alpha = 6$  berechnet. Ergänzend zu den experimentellen Daten wurden zu jedem Halogenbenzol Literaturdaten der Molekülradien eingetragen, welche sich aus unterschiedlichen Bestimmungsmöglichkeiten zusammensetzen: van der Waals Volumen (vdW, aus [127]), harte Kugel (HS, aus [127]), Carnahan-Starling-van der Waals Gleichung (CS-vdW, aus [128]), sowie anhand des Lennard-Jones-Potentials (LJ, aus [128]). Die gestrichelte graue Linie stellt hierbei den Mittelwert der Literaturdaten dar. Die Legende in (c) ist für (a)-(c) gültig.



**Abbildung 8.3.:** Berechnete Werte für  $\alpha$  um mittels der Stokes-Einstein-Gleichung die Literaturwerte (siehe Mittelwerte in Abb. 8.2) für den Radius der Halogenbenzole zu erhalten. Die vertikalen Linien markieren die Molmasse des jeweiligen Halogenbenzols.



## 8.3. Größenbestimmung der Alkane

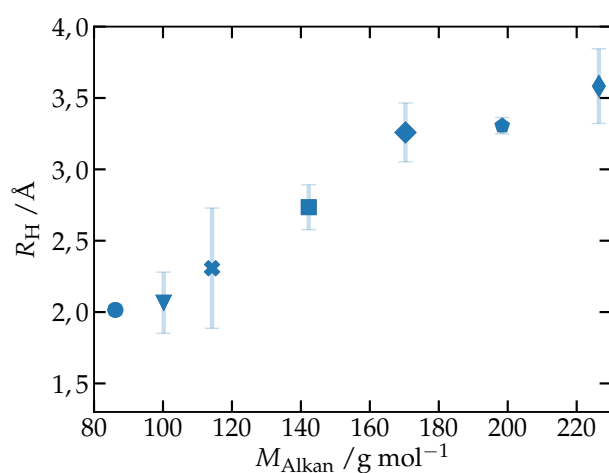
Analog zu den Halogenbenzoldradien kann auch die Größe der Alkane mittels Gl. (8.3) abgeschätzt werden. Hierzu wird der Diffusionskoeffizient eines einzelnen Alkanmoleküls benötigt, welchen man aus den gemessenen Diffusionskoeffizienten im Bereich hoher Halogenbenzolkonzentrationen,  $D(c_{\text{Halogenbenzol}} \rightarrow 1)$ , erhält. Die verwendeten Daten sowie deren Extrapolationen finden sich im Anhang unter Abschnitt B.2. In Abb. 8.4 sind die hydrodynamischen Radien der Alkane in den jeweiligen Halogenbenzolen aufgezeigt. Diese wurden mittels der Stokes-Einstein-Gleichung unter Verwendung von  $\alpha = 6$  (siehe Abschnitt 8.1) berechnet.

Es zeigt sich ein annähernd linearer Zusammenhang zwischen Molmasse des Alkans und dessen Radius. Würde man die Alkane als Vollkugeln betrachten, so wäre ein Zusammenhang  $R_H \propto M^{1/3}$  zwischen molarer Masse und Radius zu erwarten. Dieser Unterschied ist nicht verwunderlich, da man keine kompakte Geometrie vorliegen hat, sondern eine lineare Kette, welche unterschiedliche Konformationen annehmen kann. Es sei erneut darauf hingewiesen, dass es sich hier bei der Betrachtung um den hydrodynamischen Radius und somit um eine effektive und keine tatsächliche Größe handelt. Gerade bei flexiblen Molekülen, welche von einer Kugelgeometrie abweichen, kann der Reibungsterm  $\zeta$  im Falle von z.B. effektiven Ellipsoiden um einen Faktor (Perrin-Faktor) erweitert werden. Dies und Weiteres zu Größenabschätzungen von Molekülen findet sich detailliert in Referenz [129].

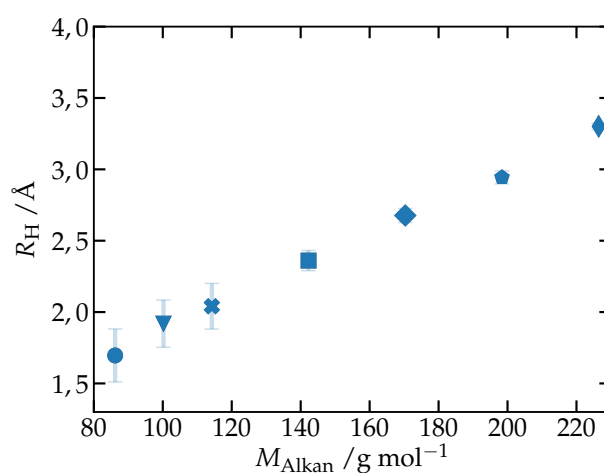
Weiter fällt auf, dass man unabhängig von dem Mischungspartner (Halogenbenzol) sehr vergleichbare Werte erhält. Betrachtet man beispielsweise den Radius von Dekan in Fluorbenzol, in Chlorbenzol und in Brombenzol, so variieren diese Ergebnisse um weniger als 10%. Im Gegensatz dazu erhält man eine Variation von ungefähr 50% bei den berechneten Radien von z. B. Brombenzol in Hexan und in Hexadekan.

Vereint man die Daten aus Abb. 8.4 in ein Diagramm (Abb. 8.5) so zeigt sich beim Vergleich der Radien mit Größenabschätzungen aus der Literatur erneut eine Diskrepanz. Jedoch fällt auf, dass die Differenz, wie in Abb. 8.6 gezeigt, für Alkane höherer Masse bzw. Radius geringer wird. In der Betrachtungsweise einer Kugel im viskosen Medium macht diese Annäherung der Daten Sinn, da man die Größe der Lösungsmittelmoleküle konstant lässt (Halogenbenzol) und die gelösten Moleküle (Alkan) immer größer werden lässt.

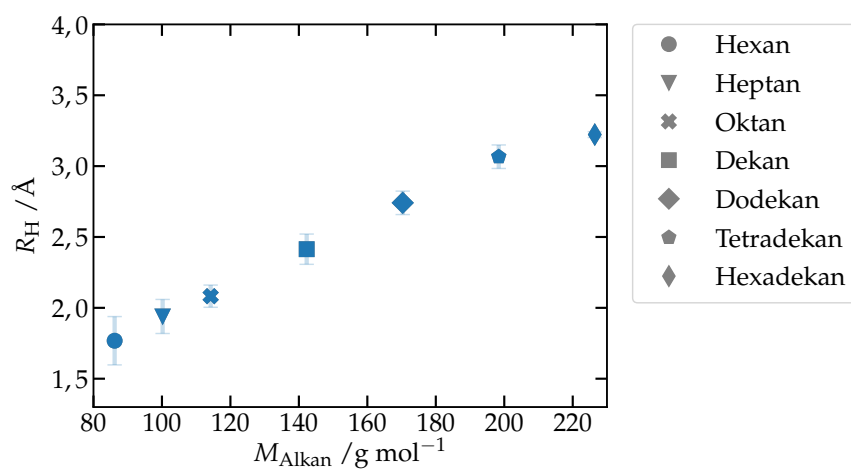
Auch hier kann analog zu den Halogenbenzoldradien aus Abschnitt 8.2 das entsprechende  $\alpha$  berechnet werden mit welchem man anhand der Messdaten die Literaturwerte erhalten würde und sich somit die jeweilige Randbedingung (*slip* oder *stick*) abschätzen lässt. Die nach Gl. (8.5) berechneten Werte für  $\alpha$  werden in Abb. 8.7 gezeigt. Man erkennt eine Abhängigkeit vom Molekulargewicht des Alkans, die im Grenzfalls eines unendlich großen (schweren) Alkans gegen  $\alpha \approx 5,0 - 5,5$  führt. Dieser Wert liegt etwas unterhalb des erwarteten Wertes von  $\alpha = 6$ , was jedoch im Rahmen der Genauigkeit als gute Übereinstimmung gewertet werden kann.



(a) Alkane in Fluorbenzol

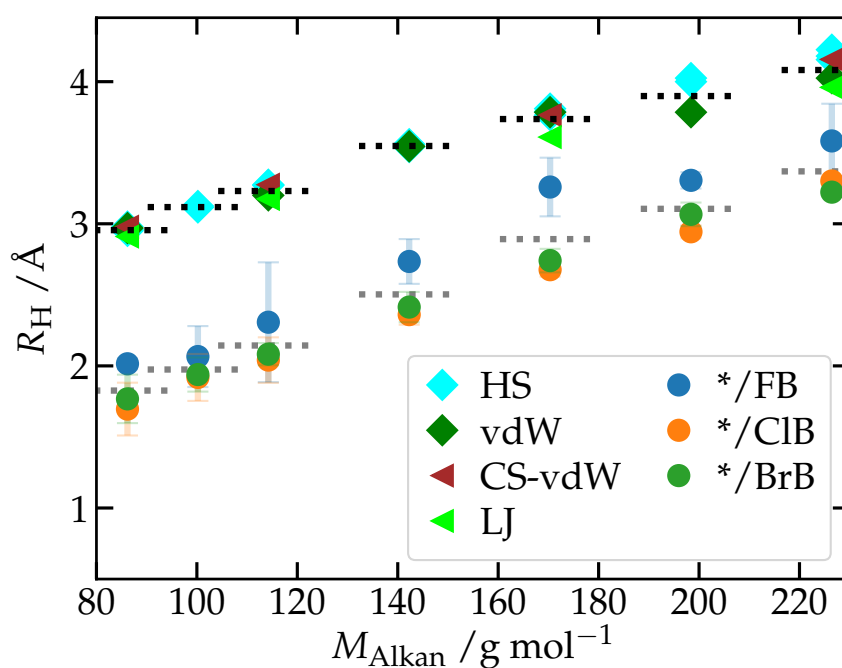


(b) Alkane in Chlorbenzol

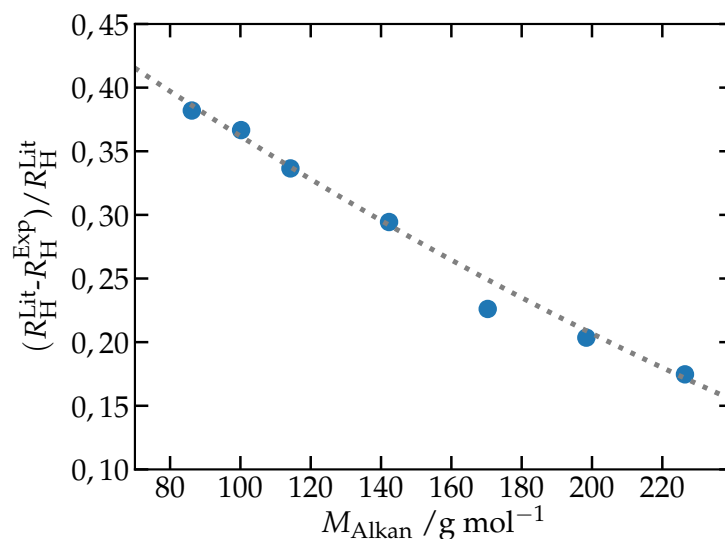


(c) Alkane in Brombenzol

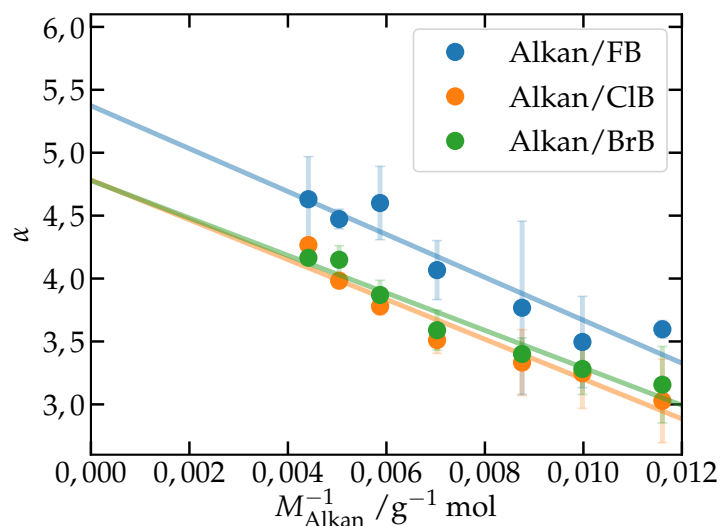
**Abbildung 8.4.:** Hydrodynamische Radien  $R_H$  der Alkane im jeweiligen Halogenbenzol. Die Legende in (c) beschreibt die unterschiedlichen Alkane und ist für (a)-(c) gültig.



**Abbildung 8.5.:** Alkanradien aus Abb. 8.4 sowie entsprechende Literaturdaten. Die Benennung der Radien aus anderen Modellen (aus [127, 128]) erfolgt analog zu Abb. 8.2. Die kurzen gepunkteten Linien stellen den jeweiligen Mittelwert der Literaturdaten (schwarz) bzw. experimentell erhaltenen Daten (grau) dar. Bei der Mittelung der gemessenen Daten wurde nun nicht mehr zwischen den Halogenbenzolen unterschieden, da sich diese kaum in der Größe unterscheiden.



**Abbildung 8.6.:** Relative Differenz der Mittelwerte gemessener Radien  $R_H^{\text{Exp}}$  und den entsprechenden Literaturwerten  $R_H^{\text{Lit}}$  (vgl. Abb. 8.5). Die eingezeichnete Linie soll lediglich den Trend der Daten hervorheben. Die Differenz nimmt im Bereich längerer Alkane deutlich ab, d.h. die gemessenen Werte stimmen mit den Literaturdaten besser überein, was mit der Modellvorstellung kleiner und großer Kugeln (vgl. Abb. 8.1) plausibel ist.



**Abbildung 8.7.:** Berechnete Werte für  $\alpha$  um mittels Gl. (8.3) mit den experimentellen Daten die Literaturwerte der Alkanradien zu erhalten. Die eingezeichneten Geraden sollen den Trend der Daten verdeutlichen.

## 8.4. Grenzen des Modells

Nachfolgend werden nun kurz die Grenzen des Modells bzw. die Gültigkeit der Stokes-Einstein-Gleichung angesprochen. Wie in Abschnitt 8.1 bereits erwähnt, geht das Modell von einer Kugel in einem viskosen Medium aus, wobei die Kugel (Radius  $R$ ) groß ist im Vergleich zu den sie umgebenden Teilchen (Radius  $r$ ,  $R \gg r$ ), welche als homogenes Fluid angesehen werden. Ist dieser Fall erfüllt kann  $\alpha = 6$  angenommen werden, da hier meist die *stick* Randbedingung gilt.

Im Falle von  $r \approx R$  ergibt sich  $\alpha = 4$  und es liegt eher eine *slip* Randbedingung vor. Wie in den Abbildungen 8.3 und 8.7 erhält man für die betrachteten Experimente mehrfach den Fall  $\alpha < 4$ . Damit verlässt man den physikalisch interpretierbaren Wertebereich für  $\alpha$  und somit erreicht damit die Grenzen des Stokes-Einstein-Bildes. Ein Vergleich der Radien zeigt, dass die Grenze  $\alpha = 4$  jeweils erreicht wird, sobald das Verhältnis  $R/r \geq 1$  erreicht ist. Dies entspricht der Erwartung wie in Abb. 8.1 skizziert.

## 8.5. Kurzzusammenfassung

In diesem Kapitel wurde der Diffusionskoeffizient im verdünnten Bereich, auch Tracer-Diffusionskoeffizient genannt, näher betrachtet. Hierbei wurde überprüft ob eine Größenbestimmung der verwendeten Substanzen im Rahmen der Stokes-Einstein-Gleichung möglich ist, da es sich um molekulare Mischungen handelte.

Ein Vergleich der berechneten Radien mit Literaturdaten zu unterschiedlichen Modellen und den daraus resultierenden Radien zeigte eine deutliche Diskrepanz, was auf eine mangelnde Gültigkeit des verwendeten Modells für die betrachteten Mischungen schließen lässt. Jedoch lassen sich im Grenzwert unendlich kleiner Lösungsmittelmoleküle die Literaturdaten reproduzieren.

Weiterhin wurde auf die unterschiedlichen Randbedingungen der Stokes-Einstein-Gleichung eingegangen. Hierbei zeigte sich, dass bei Molekülen ähnlicher Größe die *slip*-Bedingungen, also eine Betrachtung mit nicht mitbewegter Randschicht, zu wählen ist.



## 9. Konzentrations- und Molmassenabhängigkeit

Dieses Kapitel gibt einen kurzen Überblick über weitere Beobachtungen im Rahmen der experimentell bestimmten Thermodiffusionskoeffizienten, genauer deren Konzentrationsabhängigkeit. Hierbei handelt es sich im Wesentlichen um eine Dokumentation der Beobachtungen und keine vollständige Diskussion, welche im Rahmen einer eigenständigen Arbeit behandelt werden könnte.

### 9.1. Konzentrationsabhängigkeit und Molmassenverhältnis

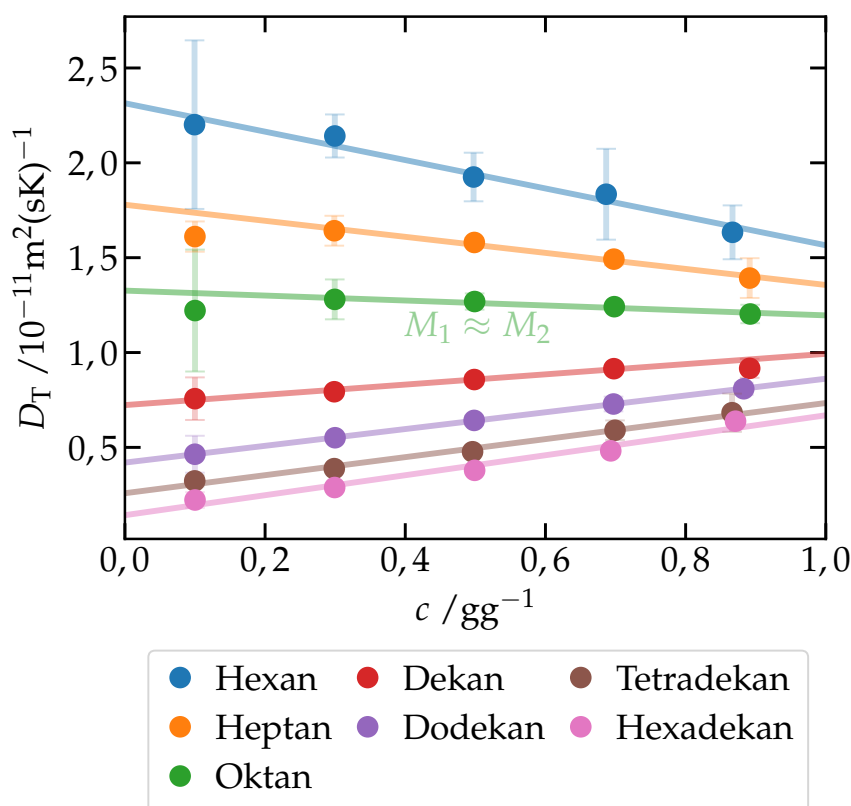
Betrachtet man ein Mischungssystem, z.B. Chlorbenzol/Alkan wie es in Abb. 9.1 dargestellt ist, so ergibt sich jeweils für alle Mischungen ein annähernd linearer Verlauf des Thermodiffusionskoeffizienten in Abhängigkeit der Molmasse des Lösungsmittels (in Abb. 9.1 als Geraden markiert). Die Steigung dieser Geraden ändert sich mit dem jeweiligen Lösungsmittel von einem negativen Wert (z.B. bei Chlorbenzol/Hexan) zu einem positiven Wert (z.B. Chlorbenzol/Hexadekan). Betrachtet man jene Mischung bei der annähernd keine Konzentrationsabhängigkeit des Thermodiffusionskoeffizienten vorliegt, in diesem Fall Chlorbenzol/Oktan, fällt auf dass die Molmassen der beiden Komponenten übereinstimmen:  $M_1 \approx M_2$ . Bei weiterer Betrachtung ergibt sich folgendes Schema für die Steigung des Thermodiffusionskoeffizienten ( $\partial D_T / \partial c$ ):

$M_1 / M_2$	$\partial D_T / \partial c$
$> 1$	$< 0$
$\approx 1$	$\approx 0$
$< 1$	$> 0$

Es nimmt also  $D_T$  mit zunehmender Konzentration ab, wenn Komponente 1 schwerer als Komponente 2 ist und nimmt zu bei umgekehrten Molmassenverhältnis. Dies lässt sich nicht nur für Chlorbenzol/Alkan, sondern für alle gemessenen Systeme (Fluorbenzol/Alkan, Chlorbenzol/Alkan, Brombenzol/Alkan, Bromnaphthalin/Alkan) und auch für Literaturdaten (Methylnaphthalin/Alkan [20, 88, 113], Isobutylbenzol/Alkan

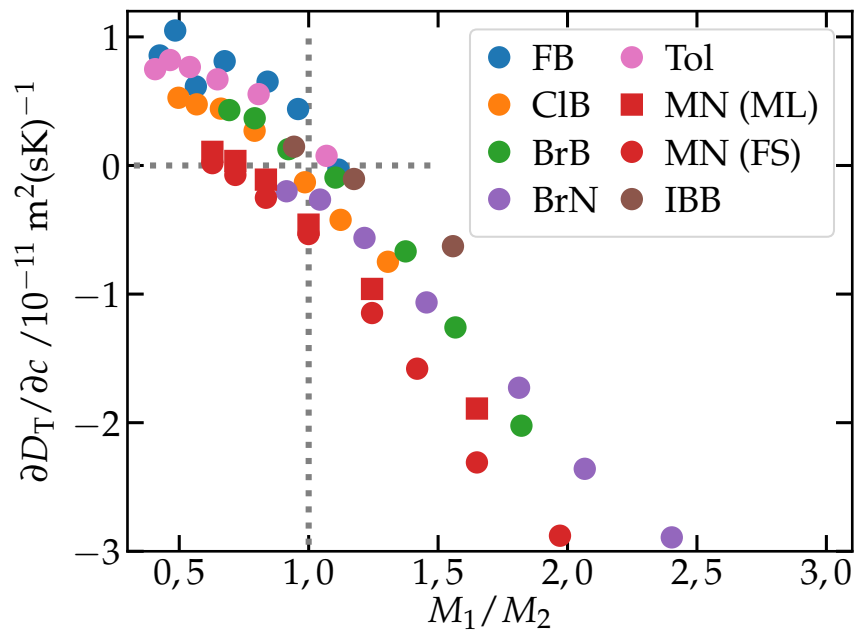
[105], Toluol/Alkan [20, 113]) beobachten. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde an dieser Stelle nur ein System exemplarisch abgebildet. Eine Darstellung aller Systeme samt eingezeichneter Geraden findet sich unter Abschnitt B.3 des Anhangs.

Da im Rahmen von Kapitel 7 bereits eine lineare Beschreibung der Daten existiert, können direkt die Geradensteigungen in Abhängigkeit des Molmassenverhältnisses  $M_1/M_2$  betrachtet werden, wie in Abb. 9.2 dargestellt. In dieser Auftragung ergibt sich ein in erster Näherung linearer Verlauf der Steigung von  $D_T$  in Abhängigkeit des Molmassenverhältnisses. Die Daten aller Systeme fallen dabei annähernd auf eine gemeinsame Kurve, welche bei  $M_1 \approx M_2$  das Vorzeichen wechselt.



**Abbildung 9.1.:** Thermodiffusionskoeffizienten der Chlorbenzol/Alkan-Mischungen bei  $T = 25^\circ\text{C}$ . Diese Abbildung zeigt exemplarisch wie die Konzentrationsabhängigkeit von  $D_T$  mit dem Molmassenverhältnis der Mischungskomponenten zusammenhängt. Die Legende bezeichnet dabei das jeweilige Lösungsmittel der Mischung.



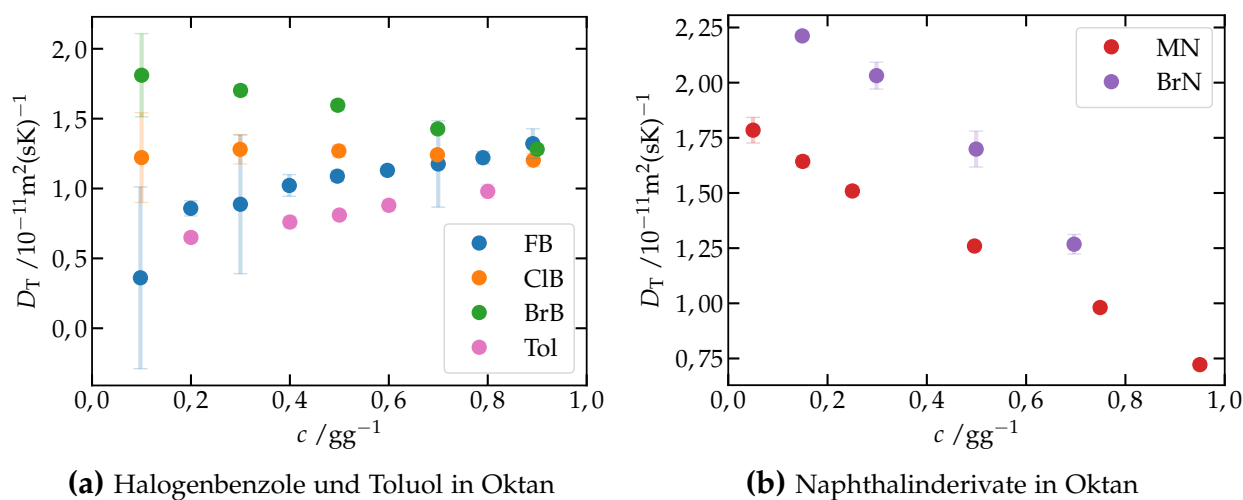


**Abbildung 9.2.:** Konzentrationsabhängigkeit des Thermodiffusionskoeffizienten, genauer die Geradensteigungen  $\partial D_T / \partial c$  aus Tab. B.11 & B.12 in Abhängigkeit des Molmassenverhältnisses der beiden Mischungskomponenten  $M_1 / M_2$ . Die Legende bezeichnet Komponente 1. Die verwendeten Literaturdaten finden sich in den Referenzen wie folgt: MN (FS) in [88], MN (ML) und Tol in [20, 113], sowie IBB in [105]. Die gestrichelten Linien sollen den Vorzeichenwechsel bei  $M_1 \approx M_2$  verdeutlichen.

## 9.2. Verschiedene Moleküle im selben Lösungsmittel

Im vorangegangenen Abschnitt wurde jeweils ein Molekül in unterschiedlichen Lösungsmitteln betrachtet, z.B. Fluorbenzol in Alkanen. Der umgekehrte Fall, d.h. unterschiedliche Moleküle im jeweils selben Lösungsmittel, beispielsweise Halogenbenzole in Hexan, liefert ebenfalls interessante Beobachtungen, welche im Folgenden aufgezeigt werden.

In Abb. 9.3 (a) finden sich exemplarisch die Thermodiffusionskoeffizienten der Fluorbenzol/Oktan-, Chlorbenzol/Oktan- und Brombenzol/Oktan-Mischungen. Die Daten zeigen eine deutliche Konvergenz im Bereich hoher Konzentrationen  $c \rightarrow 1$ . Zusätzlich beinhaltet die Abbildung auch Literaturdaten von Toluol/Oktan-Mischungen (aus [113]), welche den gleichen Trend wie die Halogenbenzol/Oktan-Mischungen aufweisen. Abb. 9.3 (b) zeigt selbiges Verhalten für die Bromnaphthalin/Oktan- und Methylnaphthalin/Oktan-Mischungen (aus [88]). Auch hier ergibt sich im Bereich hoher Konzentrationen ein Zusammenlaufen der Daten. Jedoch führt diese Konvergenz auf einen anderen Wert als im Falle der Halogenbenzol/Oktan-Mischungen bzw. der Toluol/Alkan-Mischung.

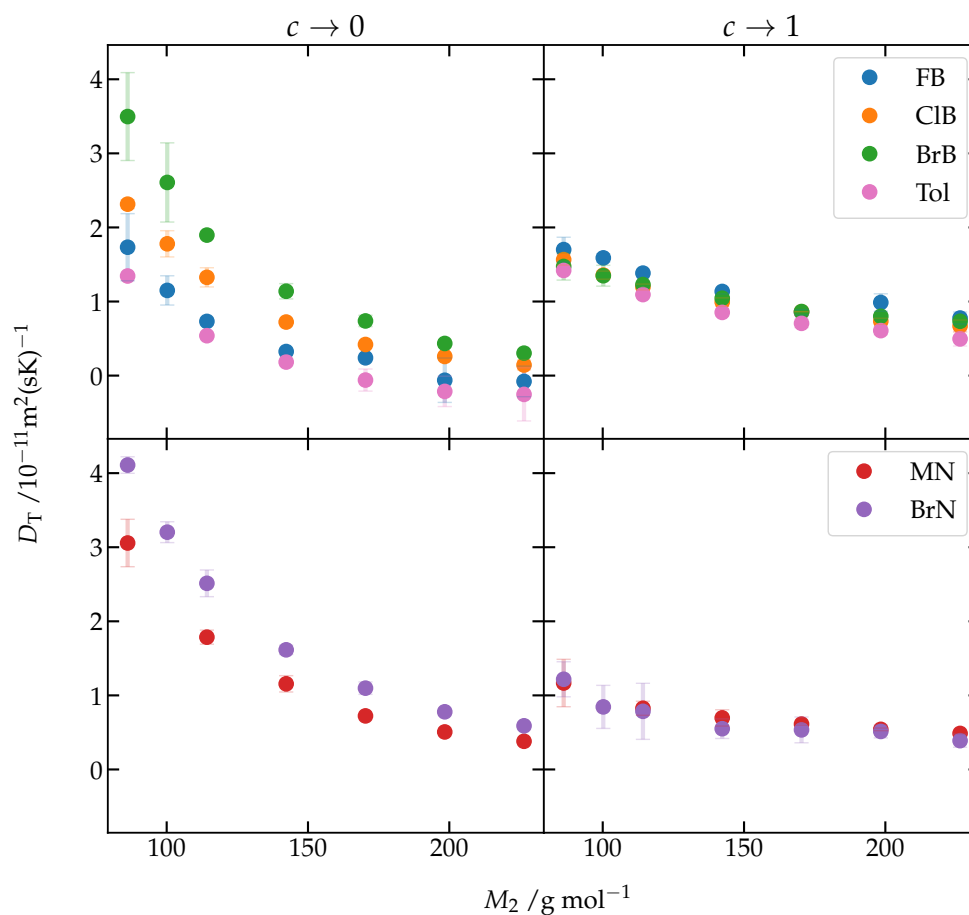


**Abbildung 9.3.:** Thermodiffusionskoeffizienten der Systeme Fluor-, Chlor-, Brombenzol sowie Toluol [113] jeweils in Oktan (a) und Brom- bzw. Methylnaphthalin [88] in Oktan (b) bei unterschiedlichen Konzentrationen.  $T = 25\text{ °C}$ .

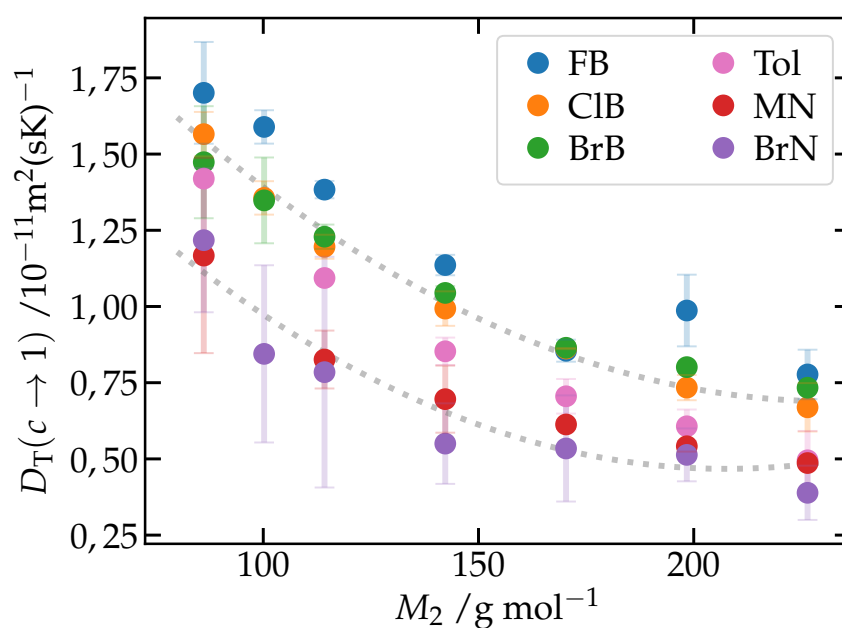
Dieses Verhalten zeigt sich nicht nur im Falle von Oktan als Lösungsmittel, sondern auch bei allen Alkanen (Lösungsmittel). Da bereits in Kapitel 7 die Werte von  $D_T$  bei  $c = 0$  und  $c = 1$  benötigt wurden und diese in Tab. B.13 und B.14 aufgeführt sind, können direkt beide Konzentrationsränder miteinander verglichen werden, was in Abb. 9.4 gezeigt ist. Hierbei beinhalten die Abbildungen auf der linken Seite den Thermodiffusionskoeffizienten in unendlicher Verdünnung und im Vergleich dazu, bei selber

Skalierung, auf der jeweils rechten Seite den gegenüberliegenden Grenzfall für  $c \rightarrow 1$ . Aufgetragen wurden diese Werte gegen die Molmasse des jeweiligen Lösungsmittels (Alkan). Bei dieser Gegenüberstellung zeigt sich nun für alle Systeme das in Abb. 9.3 anhand von Mischungen mit Oktan exemplarisch dargestellte Verhalten. Im Bereich unendlicher Verdünnung ergeben sich deutlich unterschiedliche Werte für  $D_T$  im selben Lösungsmittel, wohingegen im Bereich hoher Konzentrationen diese kaum mehr aufspalten und annähernd einen einzigen Wert beschreiben. Zudem zeigt sich in Abhängigkeit des Alkans eine deutliche Variation von  $D_T(c \rightarrow 0)$ , welche qualitativ auch im Bereich  $c \rightarrow 1$  zu finden ist, jedoch von wesentlich geringerer Ausprägung. Selbige Aussagen treffen ebenso auf die beiden Konzentrationsränder der Bromnaphthalin/Alkan- und Methylnaphthalin/Alkan-Mischungen zu.

Wie bereits erwähnt ergeben sich im Bereich hoher Konzentrationen unterschiedliche Werte für die Halogenbenzol/Alkan- und Toluol/Alkan-Mischungen im Vergleich zu den Naphthalinderivat/Alkan-Mischungen. Zur Verdeutlichung vereint Abb. 9.5 nochmals die Thermodiffusionskoeffizienten aller Systeme in Bereich  $c \rightarrow 1$ . Hier erkennt man, dass sich zwei unterschiedliche Trends ergeben, in Abb. 9.5 durch die beiden Linien dargestellt, welche jedoch das selbe Verhalten in Abhängigkeit des Lösungsmittels (Alkan) zeigen. Weshalb sich die betrachteten Mischungen in diese beiden Verläufe gruppieren kann an dieser Stelle nicht erklärt werden. Das augenscheinlichste Merkmal der beiden Gruppen ist der Molekülaufbau. Bei den Halogenbenzolen wie auch bei Toluol handelt es sich bei dem Grundbaustein um einen Benzolring, bei welchem ein Wasserstoffatom durch entweder ein Halogenatom (Fluor, Chlor oder Brom) bzw. bei Toluol durch eine Methylgruppe substituiert wurde. Die Moleküle Brom- bzw. Methylnaphthalin bestehen dagegen jeweils aus einem Naphthalinmolekül, wobei hier ein Wasserstoffatom durch Brom bzw. eine Methylgruppe substituiert wurde. Vereinfacht ausgedrückt: die Systeme lassen sich in Moleküle, bestehend aus einem oder zwei aromatischen Ringen, einteilen.



**Abbildung 9.4.:** Vergleich der Thermodiffusionskoeffizienten der Systeme Halogenbenzol/Alkan bzw. Toluol/Alkan (obere Reihe) mit den Naphthalinderivat/Alkan-Mischungen (untere Reihe), jeweils an den beiden Konzentrationsrändern  $c \rightarrow 0$  (linke Spalte), sowie  $c \rightarrow 1$  (rechte Spalte). Die Auftragung erfolgt stets gegen die Molmasse  $M_2$  des Lösungsmittels (Alkan). Die zur Extrapolation verwendeten Daten der Toluol/Alkan- und Methylnaphthalin/Alkan-Mischungen wurden [20, 113] entnommen.  $T = 25^\circ\text{C}$ .



**Abbildung 9.5.:** Thermodiffusionskoeffizienten im Bereich hoher Konzentrationen  $c \rightarrow 1$  der Halogenbenzol/Alkan-, Toluol/Alkan- und Naphthalinderivat/Alkan-Mischungen jeweils gegen die molare Masse des Lösungsmittels (Alkan) aufgetragen. Diese Darstellung vereint die beiden rechten Graphen aus Abb. 9.4. Die eingezeichneten Linien sollen den gemeinsamen Trend der Halogenbenzol/Alkan- und Toluol/Alkan-Mischungen (obere Linie) und den Trend der Naphthalinderivat/Alkan-Mischungen (untere Linie) verdeutlichen.  $T = 25^\circ\text{C}$ .

### 9.3. $D_T$ in Abhängigkeit der Viskosität und des thermischen Expansionskoeffizienten

Die beiden Beobachtungen in Abschnitt 9.1 und 9.2 zeigen jeweils interessante Konzentrationsabhängigkeiten des Thermodiffusionskoeffizienten. In der Literatur existiert nach Wissen des Autors keine theoretische Vorhersage bzw. Beschreibung von  $D_T(c)$ . Jedoch findet sich in Referenz [54] eine Parametrisierung des Thermodiffusionskoeffizienten für unterschiedliche Alkan/Alkan-Mischungen. Hierbei wurde unter anderem gezeigt, dass  $D_T$  von dem Quotienten des thermischen Expansionskoeffizienten  $\gamma$  der Mischung und der jeweiligen Mischungsviskosität  $\eta$  abhängt. Um den Beobachtungen in diesem Kapitel nachzugehen werden die Daten im Folgenden auf etwaigen Zusammenhang geprüft.

#### 9.3.1. Bestimmung der Mischungsparameter

Für das weitere Vorgehen müssen zunächst  $\gamma$  und  $\eta$  für alle betrachteten Mischungen bestimmt werden. Die thermischen Expansionskoeffizienten können anhand der Werte des thermischen Kontrastfaktors  $(\partial n / \partial T)_{p,c}$  bestimmt werden. Eine ausführliche Darstellung der Berechnung sowie der erhaltenen Daten findet sich unter Abschnitt D des Anhangs.

Die jeweiligen Viskositäten lassen sich anhand von Mischungsregeln bestimmen. Hierzu muss lediglich  $\eta$  der beteiligten Reinsubstanzen bekannt sein. In der Literatur werden zur Berechnung von Mischungsviskositäten unterschiedliche Verfahren vorgeschlagen [130]:

$$\text{(Bingham)} \quad \eta_{\text{Mix}} = \eta_1 x_1 + \eta_2 x_2 \quad (9.1)$$

$$\text{(Kendall-Munroe)} \quad \ln(\eta_{\text{Mix}}) = x_1 \ln(\eta_1) + x_2 \ln(\eta_2) \quad (9.2)$$

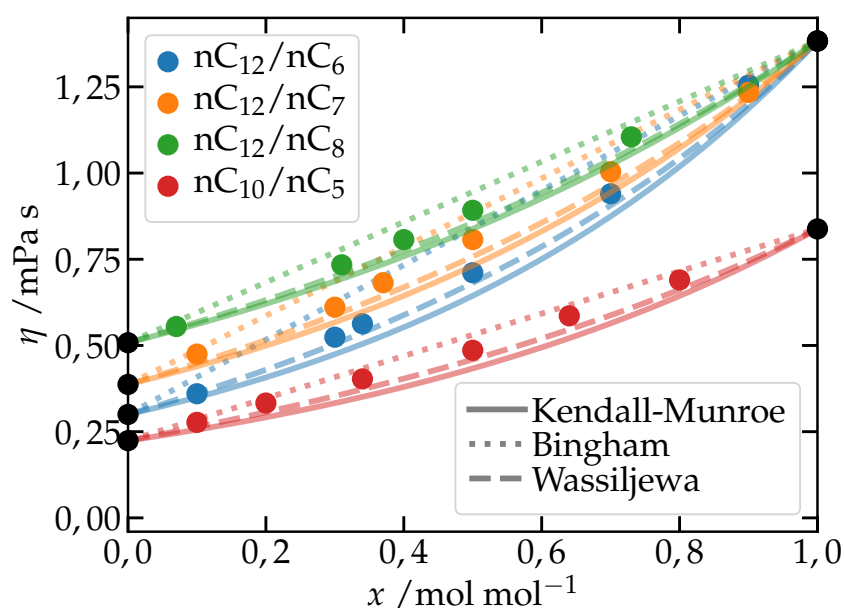
$$\begin{aligned} \text{(Wassiljew)} \quad \eta_{\text{Mix}} &= \frac{\eta_1}{1 + A_{12} \frac{x_2}{x_1}} + \frac{\eta_2}{1 + A_{21} \frac{x_1}{x_2}} \\ A_{ij} &= \frac{1}{4} \left[ 1 + \left( \frac{\eta_i}{\eta_j} \right)^{1/2} \left( \frac{M_j}{M_i} \right)^{3/8} \right]^2 \end{aligned} \quad (9.3)$$

$\eta_1$ ,  $\eta_2$  und  $M_1$ ,  $M_2$  bezeichnen dabei jeweils die Viskositäten bzw. die Molmassen der reinen Substanzen von Komponente 1 bzw. Komponente 2. Die Mischungsviskosität bei der betrachteten Konzentration  $x_1 = (1 - x_2)$  wird durch  $\eta_{\text{Mix}}$  beschrieben.

Welche der genannten Mischungsregeln zum weiteren Vorgehen verwendet wird, zeigt ein Vergleich mit Literaturdaten, wie in Abb. 9.6 dargestellt. Da bereits  $\eta$  der

Reinsubstanzen bekannt sind, wurden Alkan/Alkan-Mischungen aus Ref. [89] zum Vergleich herangezogen.

Die Gleichung nach Wassiljewa stimmt hierbei am besten mit den Literaturdaten überein, weshalb im Folgenden die Mischungsviskositäten mit Gl. (9.3) bestimmt wurden.



**Abbildung 9.6.:** Vergleich der Modelle zur Berechnung von Mischungsviskositäten. Die durchgezogene Linie stellt die Berechnung nach Kendall-Munroe (Gl. (9.2)), die gepunktete die Berechnung nach Bingham (Gl. (9.1)) und die gestrichelte Linie die Bestimmung gemäß Wassiljewa (Gl. (9.3)) dar. Zum Vergleich wurden Literaturwerte von Alkan/Alkan-Mischungen [89] eingetragen. Die Legende bezeichnet die Mischungen, wobei z.B.  $nC_{12}/nC_6$  eine Mischung von Dodekan in Hexan bedeutet. Die schwarzen Punkte an den Rändern bezeichnen die Viskositäten der Reinsubstanzen anhand derer die unterschiedlichen Mischungsviskositäten berechnet wurden.

### 9.3.2. Einfluss von $\gamma$ und $\eta$ auf die Massenabhängigkeit von $\partial D_T / \partial c$

In Abschnitt 9.1 wurde als erste Beobachtung die Abhängigkeit der Steigung von  $D_T(c)$  von der Molmasse des Lösungsmittels (Alkan) beschrieben. Abb. 9.7 (a) zeigt nun im Vergleich zu Abb. 9.1 die Thermodiffusionskoeffizienten der Chlorbenzol/Alkan-Mischungen multipliziert mit dem Quotienten der Viskosität und des thermischen Expansionskoeffizienten.

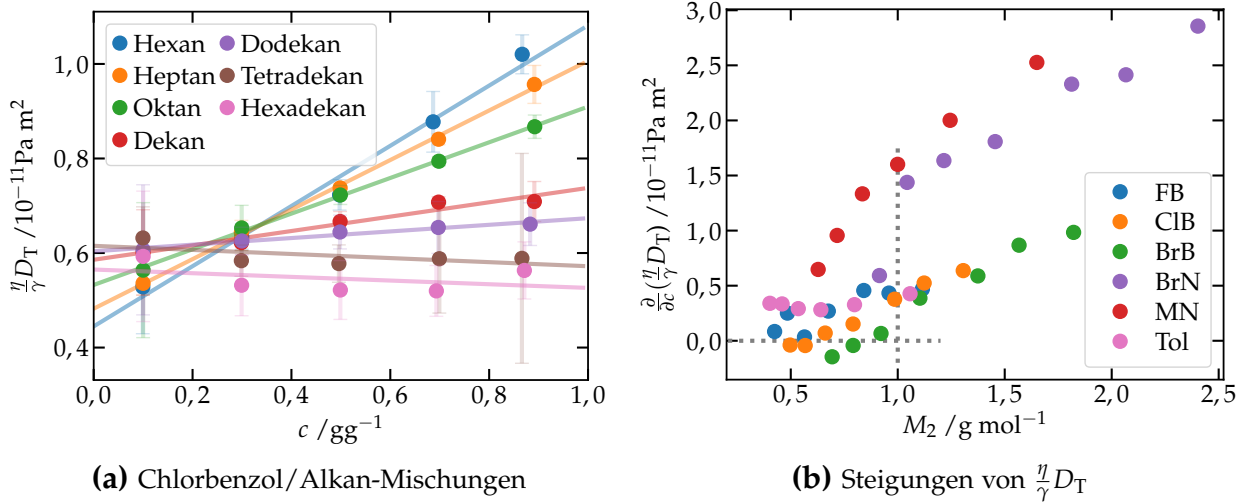
Die erhaltenen Daten zeigen weiterhin einen annähernd linearen Verlauf in Abhängigkeit der Konzentration, jedoch hat sich das Steigungsverhalten geändert. Mischungen welche zuvor eine negative Steigung von  $D_T(c)$  aufzeigten, z.B. Chlorbenzol/Hexan, weisen nun eine positive auf und umgekehrt. Zudem zeigen nun auch Mischungen mit  $M_1 \approx M_2$  eine endliche Steigung. Der Vorzeichenwechsel der Steigung hat sich zu Mischungen mit höheren Molmassen des Lösungsmittels verschoben. Die in Abb. 9.7 (a) eingezeichneten Fehler wurden berechnet gemäß:

$$s = \frac{\eta}{\gamma} D_T \left\{ \left( \frac{s_\gamma}{\gamma} \right)^2 + \left( \frac{s_{D_T}}{D_T} \right)^2 \right\}^{1/2}$$

Abb. 9.7 (b) bildet einen Vergleich der Steigungen aller Systeme analog zu Abb. 9.2 und zeigt die selben Beobachtungen wie im Falle der Chlorbenzol/Alkan-Mischungen. Besonders auffällig sind hierbei die Mischungen mit Brom- bzw. Methylnaphthalin, welche beide eine ähnliche, aber deutlich größere Steigung aufweisen als die anderen Systeme. Isobutylbenzol/Alkan-Mischungen konnten aufgrund fehlender Daten von thermischen Expansionskoeffizienten der Mischungen nicht mit einbezogen werden.

Des Weiteren ergibt sich bei den  $(\eta/\gamma)D_T(c)$ -Daten innerhalb eines Systemes, d.h. z.B. Chlorbenzol/Alkan wie in Abb. 9.7 (a) gezeigt, ein gemeinsamer Schnittpunkt aller Kurven. Die Lage dieses Schnittpunktes scheint von der Molmasse von Komponente 1 abzuhängen. Es ergeben sich für Toluol/Alkan-Mischungen annähernd parallele Kurven, so dass ein vermeintlicher Schnittpunkt außerhalb des möglichen Konzentrationsbereiches liegt. Die Mischungen Fluorbenzol/Alkan verzeichnen einen gemeinsamen Schnittpunkt im Bereich  $c \approx 0,05 - 0,10$ , Chlorbenzol/Alkan bei  $c \approx 0,25$ , Brombenzol/Alkan bei  $c \approx 0,4$  und Methylnaphthalin/Alkan bei  $c \approx 0,53$ . Der Schnittpunkt der Bromnaphthalin/Alkan-Mischungen kann im Bereich  $c \approx 0,7 - 0,9$  noch erahnt werden; siehe hierzu auch Abb. 9.9 (b).

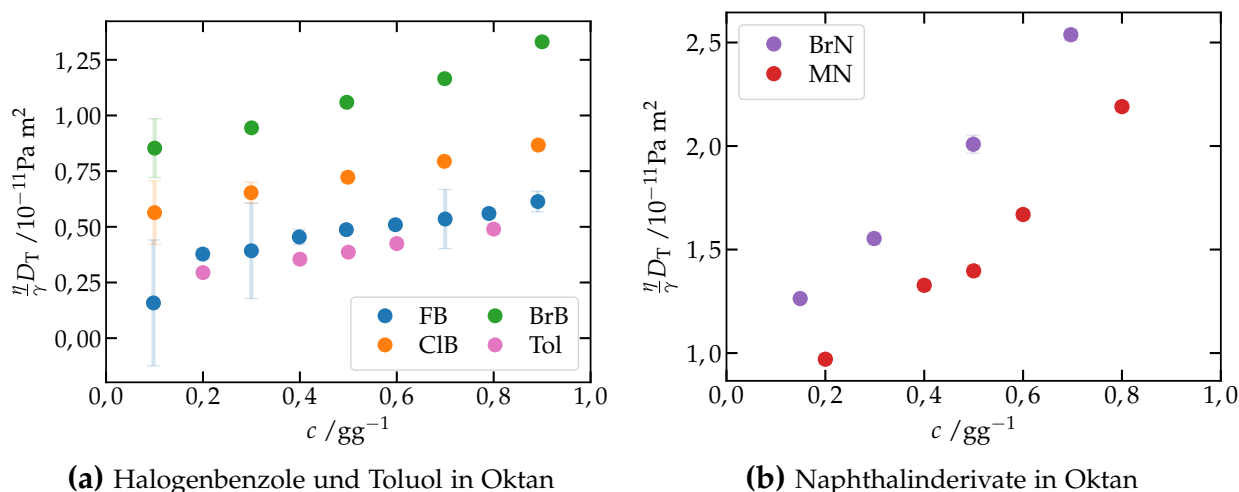




**Abbildung 9.7.:** (a) Produkt des Thermodiffusionskoeffizienten  $D_T$  mit dem Quotienten aus der Viskosität  $\eta$  und dem thermischen Expansionskoeffizienten  $\gamma$  der Chlorbenzol/Alkan-Mischungen. Die Legende bezeichnet hierbei das Lösungsmittel (Alkan). (b) Steigungen von  $(\eta/\gamma)D_T(c)$  aller Systeme. In diesem Fall wird Komponente 1 durch die Legende beschrieben. Der Schnittpunkt der grauen Linien markiert den Vorzeichenwechsel der Steigungen von  $D_T(c)$  aus Abb. 9.2. Beide Abbildungen gelten bei  $T = 25^\circ\text{C}$ . Die zur Auswertung verwendeten Daten der Toluol/Alkan- sowie Methylnaphthalin/Alkan-Mischungen wurden aus [20, 113] entnommen.

### 9.3.3. Einfluss von $\gamma$ und $\eta$ bei Betrachtung unterschiedlicher Moleküle im selben Lösungsmittel

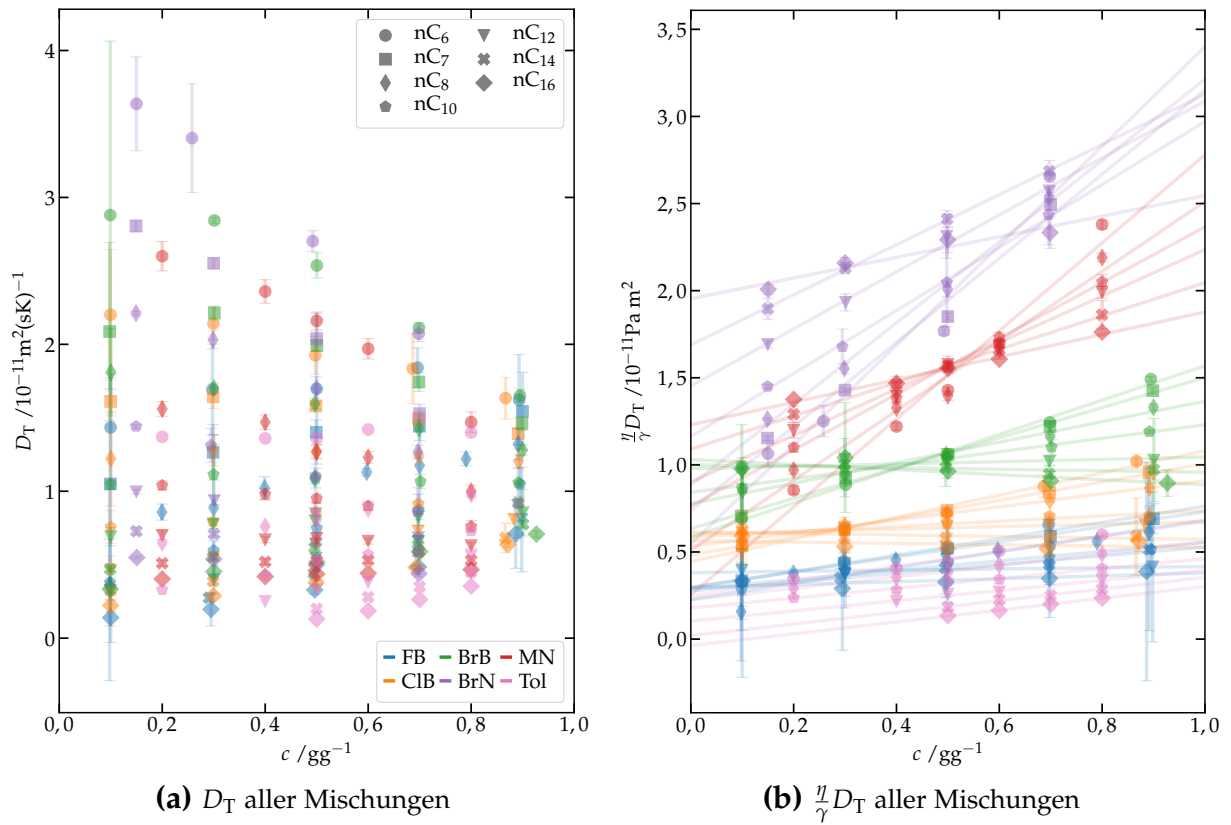
Im Folgenden werden auch die Beobachtungen der Konvergenz des Thermodiffusionskoeffizienten für ähnliche Moleküle im selben Lösungsmittel (siehe Abschnitt 9.2), hinsichtlich  $(\eta/\gamma)D_T$  betrachtet. Abb. 9.8 zeigt die nun berechneten Daten in Analogie zu Abb. 9.3, d.h. Halogenbenzol bzw. Toluol in jeweils Oktan und dem gegenüber die Mischungen von Brom- und Methylnaphthalin ebenfalls jeweils in Oktan. Der Vergleich zwischen den gemessenen Thermodiffusionskoeffizienten und jenen die mit dem Quotienten  $(\eta/\gamma)$  multipliziert wurden, führt zu einer deutlichen Veränderung der Konzentrationsabhängigkeit. Wo zuvor eine Konvergenz der Systeme im Bereich hoher Konzentrationen zu beobachten war, liegen nun die Daten annähernd parallel vor. Dabei repräsentieren die Mischungen mit Oktan in Abb. 9.8 erneut exemplarisch alle betrachteten Systeme, da für jedes Lösungsmittel (Alkan) das selbe annähernd parallele Verhalten der Daten zu beobachten ist.



**Abbildung 9.8.:** Produkt des Thermodiffusionskoeffizienten  $D_T$  der Systeme Fluorbenzol/Oktan, Chlorbenzol/Oktan, Brombenzol/Oktan und Toluol/Oktan (a) sowie Bromnaphthalin/Oktan und Methylnaphthalin/Oktan (b) mit dem Quotienten aus Viskosität  $\eta$  und thermischen Expansionskoeffizienten  $\gamma$  bei jeweils  $T = 25^\circ\text{C}$ .

Neben der veränderten Steigung lässt sich auch eine weitere Beobachtung feststellen. Hierzu zeigt Abb. 9.9 (a) die gemessenen Thermodiffusionskoeffizienten und Abb. 9.9 (b)  $(\eta/\gamma)D_T$  aller Systeme im direkten Vergleich. Bei den reinen Werten von  $D_T$  lässt sich kaum etwas erkennen, da die Daten aller Mischungen über einen gewissen Bereich aufspannen und sich überlappen. Die Multiplikation mit dem Quotienten aus Viskosität und thermischen Expansionskoeffizienten hingegen *sortiert* die Daten entsprechend der Mischungssysteme und diese wiederum liegen nun gemäß der Molmasse von

Komponente 1 aufgereiht vor. So erhält man in Abb. 9.9 (b) die höchsten Werte für  $(\eta/\gamma)D_T$  im Falle von Bromnaphthalin/Alkan-Mischungen und die geringsten für Toluol/Alkan-Mischungen. Dieses Schema wird einzig durch die Mischungen von Methylnaphthalin in Alkanen gebrochen, welche oberhalb der Brombenzol/Alkan-Mischungen liegen, jedoch die Molmasse von Brombenzol ( $M_{BrB} = 157,01 \text{ g mol}^{-1}$ ) größer ist als die von Methylnaphthalin ( $M_{MN} = 142,1971 \text{ g mol}^{-1}$  [131]). Gruppiert man hingegen die Systeme in Mischungen mit Komponente 1 bestehend aus einem Molekül mit einem Ring (Benzolderivate) bzw. zwei Ringen (Naphthalinderivate), so ergibt sich innerhalb dieser Gruppen ein konsistentes Bild der Reihung gemäß  $M_1$ .



**Abbildung 9.9.:** Thermoeffusionskoeffizienten  $D_T$  (a) im Vergleich zu  $(\eta/\gamma)D_T$  (b) der Mischungen von Fluorbenzol, Chlorbenzol, Brombenzol, Bromnaphthalin, Methylnaphthalin [20, 113] und Toluol [20, 113] jeweils in unterschiedlichen Alkanen (Lösungsmittel). Hierbei ist das jeweilige Alkan durch die unterschiedlichen Symbole und Komponente 1 durch die Farbe gekennzeichnet. Diese Notation gilt für (a) sowie (b) und wird durch die beiden Legenden in (a) beschrieben.

## 9.4. Kurzzusammenfassung

Wie bereits eingangs erwähnt, dient dieses Kapitel dem Zweck Beobachtungen, die während der Datenanalyse auftraten, festzuhalten. Hierbei zeigten sich zwei systematische Auffälligkeit: zum einen die Molmassenabhängigkeit der Steigung von  $D_T(c)$ , sowie eine Konvergenz der Thermodiffusionskoeffizienten ähnlicher Moleküle im selben Lösungsmittel bei hohen Konzentrationen. Ein erster Versuch diesen Beobachtungen nachzugehen, war die Betrachtung des Produktes von  $(\eta/\gamma)D_T$  in beiden Fällen. Damit ergab sich ein geändertes Verhalten der Konzentrationsabhängigkeit, welches bei Mischungen mit fester Komponente 1 in unterschiedlichen Lösungsmitteln (Alkane) invertiert vorliegt im Vergleich zu den Daten von  $D_T$ . Zudem zeigt sich in den meisten Mischungssystemen nun ein gemeinsamer Schnittpunkt, dessen Lage von der Molmasse  $M_1$  abzuhängen scheint. Neben diesen Beobachtungen konnte festgestellt werden, dass  $D_T(c)$  für Mischungen mit ähnlichen Molekülen (Benzolderivate oder Naphthalinderivate) im jeweils selben Lösungsmittel (Alkan) für hohe Konzentrationen auf einen Punkt zusammenlaufen. Diese Konvergenz wird jedoch durch das Produkt von  $D_T$  mit  $(\eta/\gamma)$  in annähernd parallele Kurvenverläufe geändert. Damit ist keine Erklärung über die genannten Beobachtungen, jedoch ein guter Ausgangspunkt für weitere Forschung gegeben. Anregungen hierzu könnten lauten:

- Statt der verwendeten Mischungsregeln entsprechende Viskositäten messen um deren Genauigkeit zu verbessern.
- Mehr Systeme betrachten um die Zahl der Daten zu erhöhen und Systeme mit einbeziehen bei denen nicht eine Komponente durch ein Alkan beschrieben wird um somit deren Einfluss auszuschließen.
- Die Steigungen des Thermodiffusionskoeffizienten in Abschnitt 9.1 mit den Exzessvolumen der Mischungen (vgl. Abb. 6.6) in Zusammenhang bringen. Systeme bei denen  $D_T$  mit zunehmender Konzentration steigt, weisen stets  $V^E > 0$  auf. Nimmt jedoch  $D_T$  mit steigender Konzentration ab, so ist  $V^E < 0$ . Bei Mischungen mit annähernd konstantem Konzentrationsverlauf besitzt  $V^E(x)$  einen Vorzeichenwechsel.

## 10. Zusammenfassung und Ausblick

Thermodiffusion, Thermophorese oder auch Soret-Effekt beschreiben jeweils einen Massen-Diffusionsstrom infolge eines Temperaturgradienten.

Diese Arbeit beschäftigte sich mit der Frage der Existenz eines allgemeinen möglicherweise universellen Grenzwerts des Thermodiffusionskoeffizienten, wie er für verdünnte Polymerlösungen vermutet wurde. Anhand neuer experimenteller Daten im Kombination mit Literaturdaten konnte dieser Grenzwert auch für andere Systeme gefunden und anschließend im Rahmen des Pseudo-Isotopeneffekts erklärt werden. Zusätzlich wurden zwei additive Modelle zur Beschreibung des Soretkoeffizienten erfolgreich im Rahmen der gemessenen Daten betrachtet: der Pseudo-Isotopeneffekt und das Modell der Thermophobizitäten. Im Falle von letzterem wurde eine bestehende Datenbank nicht nur verifiziert, sondern auch um eine Substanz erweitert.

Hierzu wurde die Thermodiffusion binärer Mischungen mit der experimentellen Technik der Beugung an transienten holographischen Gittern (TDFRS) beobachtet. Damit erhält man die unterschiedlichen Transportkoeffizienten der Mischung: den Soretkoeffizienten  $S_T$  sowie den (Fick'schen) Diffusionskoeffizienten  $D$ . Deren Produkt ergibt den Thermodiffusionskoeffizienten  $D_T$ .

Es wurden stets binäre Mischungen betrachtet. Diese setzten sich aus jeweils einem Halogenbenzol (Fluor-, Chlor- oder Brombenzol) in Mischung mit einem linearen Alkan (Hexan, Heptan, Oktan, Dekan, Dodekan, Tetradekan oder Hexadekan) zusammen. Der Vorteil dieser Substanzen besteht darin, dass bei den Experimenten gezielt die Molmasse einer Komponente variiert werden kann, während ansonsten alle weiteren physikalischen und chemischen Eigenschaften im Wesentlichen unverändert bleiben. Als weiteres System wurde ergänzend Bromnaphthalin, ebenfalls in Mischung mit den linearen Alkanen, betrachtet. Diese Substanz wurde besonders wegen ihrer deutlich höheren Molmasse im Vergleich zu den Halogenbenzolen gewählt. Alle Mischungen wurden bei 25 °C über den gesamten Konzentrationsbereich gemessen. Anhand der Fülle von Daten der unterschiedlichen Mischungen und Transportkoeffizienten konnten unterschiedliche Aspekte dieser Systeme beobachtet und beschrieben werden.

### Pseudo-Isotopeneffekt

Im Allgemeinen lässt sich der Soretkoeffizient einer Flüssigkeitsmischung nicht einfach vorhersagen. Jedoch existieren zwei Modelle, welche bereits erfolgreich  $S_T$  bestimmter Mischungen reproduzieren konnten. Eines dieser Modelle ist der Isotopeneffekt, welcher gemäß seinem Namen, ursprünglich der Beschreibung von Isotopenmischungen diene.

Hierbei spielen Massen und Massenverteilung (Trägheitsmomente) der beteiligten Moleküle eine Rolle. Die Erweiterung des Modells auf ähnliche, jedoch nicht-isotope, Moleküle findet sich in der Literatur als Pseudo-Isotopeneffekt. Dabei wird von einer additiven Zusammensetzung des Soretkoeffizienten aus einem chemischen Beitrag und einem Isotopenbeitrag ausgegangen.

Die in dieser Arbeit untersuchten Mischungen bestehen aus Molekülen unterschiedlicher Geometrie, so liegen die Alkane als lineare Ketten vor und die Halogenbenzole weisen eine ringförmige Struktur auf (Benzolderivat). Da die Alkane sehr flexible Moleküle darstellen, ist eine Bestimmung des Trägheitsmoments schwierig. Daher wurde eine modifizierte Gleichung zur Berechnung des Isotopenbeitrags vorgeschlagen.

Damit konnte gezeigt werden, dass die unterschiedlichen Halogenbenzole in Mischung mit jeweils dem selben Alkan einen gemeinsamen chemischen Beitrag zum Soretkoeffizienten besitzen und die unterschiedlichen Messdaten einzig durch den Isotopenbeitrag beschrieben werden können. Selbiges Verhalten wurde für Bromnaphthalin/Alkan - Mischungen zusammen mit Literaturdaten von Methylnaphthalin/Alkan-Mischungen gefunden. Neben einer direkten Bestimmungsmöglichkeit des chemischen Beitrags anhand der Messdaten konnte auch die angenommene Additivität des Soretkoeffizienten im Falle des Pseudo-Isotopeneffekts bestätigt werden.

### Thermophobizitäten

Durch diese Ergebnisse motiviert wurde auch eine weitere Möglichkeit zur Vorhersage des Soretkoeffizienten betrachtet: das additive Modell der Thermophobizitäten. Hierbei kann jeder Substanz eine Kälteaffinität, oder auch Thermophobizität genannt, zugeordnet werden. Ist von beiden Komponenten einer binären Mischung dieser Wert bekannt, so ist lediglich noch der thermodynamische Faktor dieser Mischung nötig um den Soretkoeffizienten zu bestimmen. Dieses Modell wurde in der Literatur anhand einer Datenbank von 23 Substanzen und hiervon 77 bekannten Mischungen erfolgreich getestet.

Durch die zahlreichen Messungen in dieser Arbeit (28 Mischungen) und Literaturwerten (10 Mischungen) konnte diese Datenbank von 23 auf 24 Substanzen und 115 von 267 möglichen Mischungen erweitert werden. Zur Berechnung der hierfür nötigen thermodynamischen Faktoren wurden die Aktivitätskoeffizienten aller Mischungen benötigt. Diese konnten im Rahmen der Gruppenbeitragsmethode UNIFAC in Zusammenarbeit mit der TU Dortmund bestimmt werden.

Die neu berechneten Thermophobizitäten führen für einige bereits bekannte Substanzen zu einer besseren Anbindung an das System von Mischungen. Es zeigte sich kaum eine Änderung der vorherigen Werte wodurch ein konsistentes Bild dieser Daten gefestigt werden konnte. Auch kann nun innerhalb der homologen Reihe der Alkane eine der Molmassen entsprechende Reihung der Thermophobizitäten gefunden werden. Ebenfalls wurde auch auf die Möglichkeit zur Beschreibung der Konzentrationsabhängigkeit des Soretkoeffizienten eingegangen und mit Literaturdaten verglichen.

---

### Universeller Grenzwert

Mittels der gemessenen Thermodiffusionskoeffizienten konnte die ursprüngliche Fragestellung dieser Arbeit behandelt werden. Hierbei galt es der Untersuchung eines (universellen) Grenzwertes von  $D_T$  in verdünnten Polymerlösungen, welcher einzig von der Lösungsmittelviskosität abhängt, bzw. deren Produkt stets  $\eta D_T = 0,6 \times 10^{-14} \text{ Pa m}^2 \text{ K}^{-1}$  ergibt.

Die eigenen Messungen der Halogenbenzol/Alkan- und Bromnaphthalin/Alkan-Mischungen wurden mit zusätzlichen Literaturdaten unterschiedlicher Moleküle, ebenfalls in Mischung mit linearen Alkanen, ergänzt. Im asymptotischen Grenzfall  $M_1 \gg M_2$  zeigte  $\eta D_T$  all dieser Systeme im verdünnten Bereich eine deutliche Konvergenz, welche im Rahmen der Messgenauigkeit mit dem für Polymerlösungen gefundenen Grenzwert übereinstimmt. Zusätzlich konnte der selbe Grenzwert anhand von Literaturdaten für Mischungen von Alkanen in Alkanen gefunden werden. Wohingegen unterschiedliche Moleküle in Alkanen ebenfalls konvergieren jedoch gegen einen anderen Grenzwert.

Eine Erklärung dieser Beobachtungen wurde im Rahmen des Pseudo-Isotopeneffekts des Soretkoeffizienten gegeben. So konnte für den Grenzfall asymptotischer Massenverhältnisse ( $M_2/M_1 \rightarrow 0$ ) der Isotopenbeitrag auf einen konstanten Wert zurückgeführt werden. Da sich der Thermodiffusionskoeffizient aus dem Produkt von Soret- und Diffusionskoeffizient zusammensetzt, wurde das Produkt  $\eta D^0 S_T^{\text{iso}}$  betrachtet. Aufgrund des verschwindenden chemischen Beitrags konnte für Alkan/Alkan-Mischungen nicht nur der Trend im Bereich  $M_2/M_1 \rightarrow 0$ , sondern auch die Literaturdaten rekonstruiert werden.

Auf selbige Weise wurden auch die Halogenbenzol/Alkan- und Bromnaphthalin/Alkan-Mischungen betrachtet, sowie die entsprechenden Literaturdaten. Hierbei ist aus vorheriger Analyse im Kontext mit dem Pseudo-Isotopeneffekt bereits ein deutlicher nicht-verschwindender chemischer Beitrag zum Soretkoeffizienten bekannt. Daher erhielt man wie erwartet nicht die gemessenen Datenpunkte, wohl aber den selben Trend im Bereich des asymptotischen Massenverhältnisses. Damit konnte gezeigt werden, dass in diesen Systemen der universelle Grenzwert  $\eta D_T^\infty$  einzig durch den (Pseudo-)Isotopeneffekt des Soretkoeffizienten bestimmt ist. Zudem konnte über eine Längenskalenabschätzung das Kuhnsegment, welches als relevante Einheit der Polymere bezüglich Thermophorese gilt, mit dem Isotopeneffekt in Verbindung gebracht werden.

### Tracer-Diffusionskoeffizienten

Die Größe diffundierender Kolloide lässt sich mit Hilfe der Stokes-Einstein-Gleichung abschätzen. Hierbei wird dem Diffusionskoeffizienten ein (hydrodynamischer) Radius zugeordnet. Anhand der gemessenen Diffusionskoeffizienten wurde versucht im Bereich unendlicher Verdünnung die Größe der verwendeten Substanzen zu berechnen. Interessant ist diese Betrachtung, da typischerweise im Stokes-Einstein-Bild von einer Kugel im viskosen Medium ausgegangen wird, deren Radius deutlich größer ist, als der der sie umgebenden Moleküle, was bei den Mischungen dieser Arbeit jedoch

nicht der Fall ist. Anhand der Experimente ergaben sich unterschiedliche berechnete Molekülgrößen abhängig vom jeweiligen Lösungsmittel. Da eine aktive Änderung der Molekülgeometrie durch das Lösungsmittel nicht möglich ist, wurde hierdurch gezeigt, dass das verwendete Modell an die Grenze seiner Gültigkeit gestoßen ist. Dies ist bei Mischungen bestehend aus annähernd gleichgroßen Molekülen auch nicht verwunderlich. Extrapoliert man hingegen die Daten in den Bereich unendlich kleiner Lösungsmittelmolmassen und somit unendlich kleiner Lösungsmittelmoleküle, so stimmen die berechneten Radien mit Literaturwerten für beispielsweise van der Waals Radien überein.

Die Fülle der gemessenen Daten liefert neben den bereits behandelten Effekten, Modellen und Fragestellung noch weitaus mehr Informationen. Da jedoch der Rahmen dieser Arbeit endlich ist, konnten weitere systematische Beobachtungen zum Konzentrationsverhalten des Thermodiffusionskoeffizienten lediglich aufgezeigt und dokumentiert werden.

## Ausblick

Wie zu Beginn dieser Arbeit erwähnt existiert bis heute keine vollständige mikroskopische Theorie zur Beschreibung des Soret-Effekts von Flüssigkeitsmischungen. Daher ist eine Vielzahl an Daten unterschiedlichster Systeme nötig um ein einheitliches Modell zu formen.

Bereits erprobte Ansätze wie der (Pseudo-)Isotopeneffekt sowie das Modell der Thermophobizitäten müssen miteinander vereinbar sein. Jedoch zeigt sich hier bereits eine Schwäche der Theorien, da z.B. der Isotopeneffekt völlig unabhängig von der Konzentration der Mischung angenommen wird. Im Falle der Thermophobizitäten dagegen findet sich der Einfluss der Konzentration im thermodynamischen Faktor wieder. Hier besteht weiterer Forschungsbedarf, sowohl in theoretischer als auch experimenteller Hinsicht.

Die Beobachtungen in dieser Arbeit im Zusammenhang mit dem universellen Grenzwert  $\eta D_T^\infty$  können für die besprochenen Daten mit dem asymptotischen (Pseudo-) Isotopeneffekt erklärt werden. Auch hier gibt es noch offene Fragen. So konnte gezeigt werden, dass im Falle unterschiedlicher Moleküle in Alkanen der chemische Beitrag keinen Einfluss auf den asymptotischen Grenzwert hat. In den Systemen hingegen, bei welchen Alkane in unterschiedlichen Lösungsmitteln betrachtet wurden, wird dieser Grenzwert nur erreicht wenn der chemische Beitrag null ist. Diese Beobachtung ist aktuell noch auf die genannten Mischungen beschränkt, wodurch die Notwendigkeit besteht weitere systematische Experimente durchzuführen um den Einfluss von  $S_T^{\text{chem}}$  auf den universellen Grenzwert näher zu untersuchen.

Um  $\eta D_T^\infty$  allgemein besser bestimmen zu können wäre es günstig, näher an den Grenzfall  $M_2 \rightarrow 0$  heranzurücken. Jedoch liegen mit Pentan bzw. Hexan bereits die leichtesten



---

und damit kleinsten möglichen Lösungsmittelmoleküle vor, die bei Raumtemperatur noch flüssig sind.

Weiterhin wäre auch eine Betrachtung von größeren steifen Molekülen, welche kein Polymer darstellen, in Mischung mit Alkanen interessant. Hier stellt sich die Frage ob auch der universelle Grenzwert erreicht wird, da die relevante Längenskala im Zusammenhang mit diesem Grenzwert zu ungefähr 4 Å abgeschätzt wurde, einer Größenordnung die auch der der verwendeten Moleküle entspricht.



# A. Fehlerrechnung

Nachfolgend wird eine kurze Übersicht bezüglich der Fehlerabschätzung der wichtigsten Größen dieser Arbeit gegeben. Diese umfassen die Konzentration, den Brechungsindex, sowie dessen Ableitungen welche die Kontrastfaktoren bilden. Ebenfalls wird im selben Maße auf die Transportkoeffizienten eingegangen. Fehlerabschätzungen zu anderen Werten, wie z.B. den thermischen Expansionskoeffizienten, werden in den entsprechenden Kapiteln besprochen.

## A.1. Konzentration

Bei der Probenherstellung wurde die Konzentration  $c$  einer Probe in Form des Massenbruchs bestimmt:

$$c = \frac{m_1}{m_G}, \quad (\text{A.1})$$

mit  $m_1$  Masse von Komponente 1 und  $m_G$  der Gesamtmasse der Mischung. Diese beiden Einwaagen unterliegen dem Fehler der Waage ( $s_W = \pm 0,5 \text{ mg}$  [53]). Gemäß Fehlerfortpflanzung ergibt sich der Fehler der Konzentration  $s_c$  zu:

$$s_c = c s_W \sqrt{m_1^{-2} + m_G^{-2}}, \quad (\text{A.2})$$

Da dieser Fehler stets im Bereich  $< 0,3 \%$  der Probenkonzentration liegt, wurde er vernachlässigt.

## A.2. Brechungsindex

Der Brechungsindex wurde mittels eines kommerziellen Refraktometers bestimmt (siehe hierzu auch Abschnitt 3.2.2). Hierbei ist der vom Hersteller angegebene Fehler  $s_n = \pm 4 \times 10^{-5}$  [52]. Die Wiederholgenauigkeit liegt typischerweise im Bereich von  $10^{-6}$  und kann bei der Fehlerbetrachtung vernachlässigt werden.

### A.3. Kontrastfaktor $(\partial n/\partial T)_{p,c}$

Der Kontrastfaktor  $(\partial n/\partial T)_{p,c}$  wurde interferometrisch ermittelt und liegt in der Form

$$\left(\frac{\partial n}{\partial T}\right)_{p,c} = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 \quad (\text{A.3})$$

vor (vgl. Abschnitt 3.2.1). Hierbei wurden mehrere Experimente gleichzeitig durchgeführt und diese auch mehrfach wiederholt. Daher wurde der statistische Fehler als Maß verwendet.

$$s_{(\partial n/\partial T)_{p,c}} = \frac{\sigma_{(\partial n/\partial T)_{p,c,25^\circ\text{C}}}}{\sqrt{N-1}}, \quad (\text{A.4})$$

mit  $\sigma$  Standardabweichung des thermischen Kontrastfaktors bei  $T = 25^\circ\text{C}$  und  $N$  Anzahl der Messungen.

### A.4. Kontrastfaktor $(\partial n/\partial c)_{p,T}$

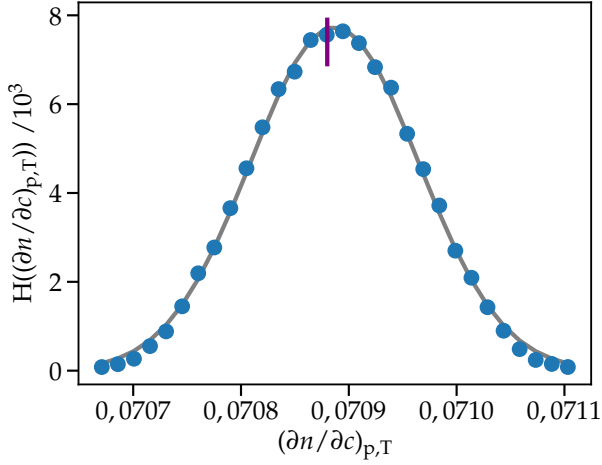
Um den Kontrastfaktor  $(\partial n/\partial c)_{p,T}$  für eine Temperatur  $T$  zu erhalten wurde der Brechungsindex für verschiedene Konzentrationen bei  $20^\circ\text{C}$  gemessen, mit Hilfe von  $(\partial n/\partial T)_{p,c}$  auf die gewünschte Temperatur (hier  $25^\circ\text{C}$ ) umgerechnet und anschließend ein Polynom dritter Ordnung angepasst um so  $n(c)$ , bzw. davon die Ableitung  $(\partial n/\partial c)_{p,T}$  zu erhalten (siehe Abschnitt 3.2.2). An dieser Stelle wird nun mittels einer Monte-Carlo-Simulation der Fehler abgeschätzt (vgl. [45]). Hierzu werden die konzentrationsabhängigen Brechungsindexwerte um deren Fehler  $s_{n_{25^\circ\text{C}}}$  verrauscht:

$$n_{25^\circ\text{C}} \rightarrow n_{25^\circ\text{C}} + k s_{n_{25^\circ\text{C}}} \text{ mit } k \in \{-1, 0, 1\} \quad (\text{A.5})$$

Der Fehler  $s_{n_{T_2}}$  ergibt sich allgemein aus:

$$s_{n_{T_2}} = \left\{ [(T_2 - T_1)s_{a_0}]^2 + \left[\frac{1}{2}(T_2^2 - T_1^2)s_{a_1}\right]^2 + \left[\frac{1}{3}(T_2^3 - T_1^3)s_{a_2}\right]^2 + s_{n_{T_1}}^2 \right\}^{1/2}, \quad (\text{A.6})$$

wobei  $a_i, s_{a_i}$  ( $i \in \{0, 1, 2\}$ ) die Parameter aus Gl. (A.3) bzw. deren statistische Fehler darstellen und  $T_i$  die unterschiedlichen Temperaturen, welche in dieser Arbeit  $T_1 = 20^\circ\text{C}$  und  $T_2 = 25^\circ\text{C}$  betragen. Anschließend wird an jede dieser Kurven ein Polynom angepasst womit man eine Beschreibung von  $n(c, 25^\circ\text{C})$  und somit aus der Ableitung  $(\partial n/\partial c)_{p,T}$  erhält. Dieses Verfahren wurde  $10^5$  mal wiederholt. Die erhaltene Häufigkeitsverteilung kann durch eine Normalverteilung beschrieben werden, deren Halbwertsbreite den Fehler von  $(\partial n/\partial c)_{p,T}$  angibt; dieser liegt im Allgemeinen bei  $s_{(\partial n/\partial c)_{p,T}} \approx 10^{-4}$ . Abb. A.1 zeigt beispielhaft das Ergebnis einer solchen Simulation.



**Abbildung A.1:** Häufigkeitsverteilung der mittels der Monte-Carlo-Simulation erhaltenen  $(\partial n / \partial c)_{p,T}$ -Werte. Das abgebildete Beispiel zeigt die Simulation für Fluorbenzol in Hexan bei  $c = 0,3$ . Der in der Auswertung verwendete Wert für den solutalen Kontrastfaktor wurde durch einen senkrechten Strich markiert.

## A.5. Soretkoeffizient $S_T$

Der Soretkoeffizient berechnet sich gemäß (vgl. Abschnitt 3.1.5):

$$S_T = \frac{A(\partial n / \partial T)_{p,c}}{c_0(1 - c_0)(\partial n / \partial c)_{p,T}} \quad (\text{A.7})$$

Anhand des Fehlerfortpflanzungsgesetzes lässt sich der Fehler berechnen als:

$$s_{S_T} = S_T \left\{ \left( \frac{s_A}{A} \right)^2 + \left( \frac{s_{(\partial n / \partial T)_{p,c}}}{(\partial n / \partial T)_{p,c}} \right)^2 + \left( \frac{(1 - 2c_0)s_{c_0}}{c_0(1 - c_0)} \right)^2 + \left( \frac{s_{(\partial n / \partial c)_{p,T}}}{(\partial n / \partial c)_{p,T}} \right)^2 \right\}^{1/2}, \quad (\text{A.8})$$

mit  $A$  Amplitude des Konzentrationssignals im TDFRS-Experiment und  $s_A$  der zugehörige statistische Fehler.  $c_0$  bezeichnet die mittlere Konzentration der Mischung.

## A.6. Diffusionskoeffizient $D$

Der Diffusionskoeffizient berechnet wie folgt (vgl. Abschnitt 3.1.5):

$$D = \frac{1}{\tau q^2} \stackrel{q=2\pi/d}{=} \frac{d^2}{4\pi^2\tau} \quad (\text{A.9})$$

und somit lässt sich der Fehler berechnen zu:

$$s_D = D \left\{ \left( \frac{2s_d}{d} \right)^2 + \left( \frac{s_\tau}{\tau} \right)^2 \right\}^{1/2} \quad (\text{A.10})$$

mit  $d$  Gitterkonstante des holographischen Gitters im TDFRS-Experiment. Der Fehler hierfür  $s_d$  ergibt sich als statistischer Fehler aus mehreren Messungen. Selbiges gilt für den Fehler  $s_\tau$  der Diffusionszeitkonstante  $\tau$ .

## A.7. Thermodiffusionskoeffizient $D_T$

Den Thermodiffusionskoeffizienten  $D_T$  erhält man aus dem Produkt des Soret- und Diffusionskoeffizienten (vgl. Abschnitt 3.1.5):

$$D_T = S_T D \quad (\text{A.11})$$

und somit ergibt sich der Fehler aus:

$$s_{D_T} = D_T \left\{ \left( \frac{s_{S_T}}{S_T} \right)^2 + \left( \frac{s_D}{D} \right)^2 \right\}^{1/2}. \quad (\text{A.12})$$

## B. Extrapolationen

In mehreren Kapiteln dieser Arbeit wurden die verschiedenen Transportkoeffizienten an den Rändern des Konzentrationsbereichs betrachtet. Da in diesen Bereichen Experimente schwierig oder auf Grund zu geringen optischen Kontrasts nahezu unmöglich durchzuführen sind, wurden die vorhandenen Daten entsprechend extrapoliert. Mangels theoretischer Modelle zur Beschreibung oder gar Vorhersage der Transportkoeffizienten, wurden, je nach Krümmung des Datenverlaufes, Polynome erster bis dritter Ordnung verwendet.

In den nachfolgenden Abschnitten werden die Extrapolationen der Soret-, Diffusions- und Thermodiffusionskoeffizienten gezeigt, die Vorgehensweise erläutert und auf die entsprechenden Kapitel verwiesen an denen die Daten Verwendung finden. Ebenfalls werden für alle Systeme und Mischungen die verwendeten Polynome und deren Parameter tabellarisch angegeben, sowie auch die jeweiligen Daten an den Konzentrationsrändern samt einer Fehlerabschätzung. Neben den Daten aus eigenen Messungen werden jeweils auch die verwendeten Literaturdaten und deren Extrapolationen mit angegeben.

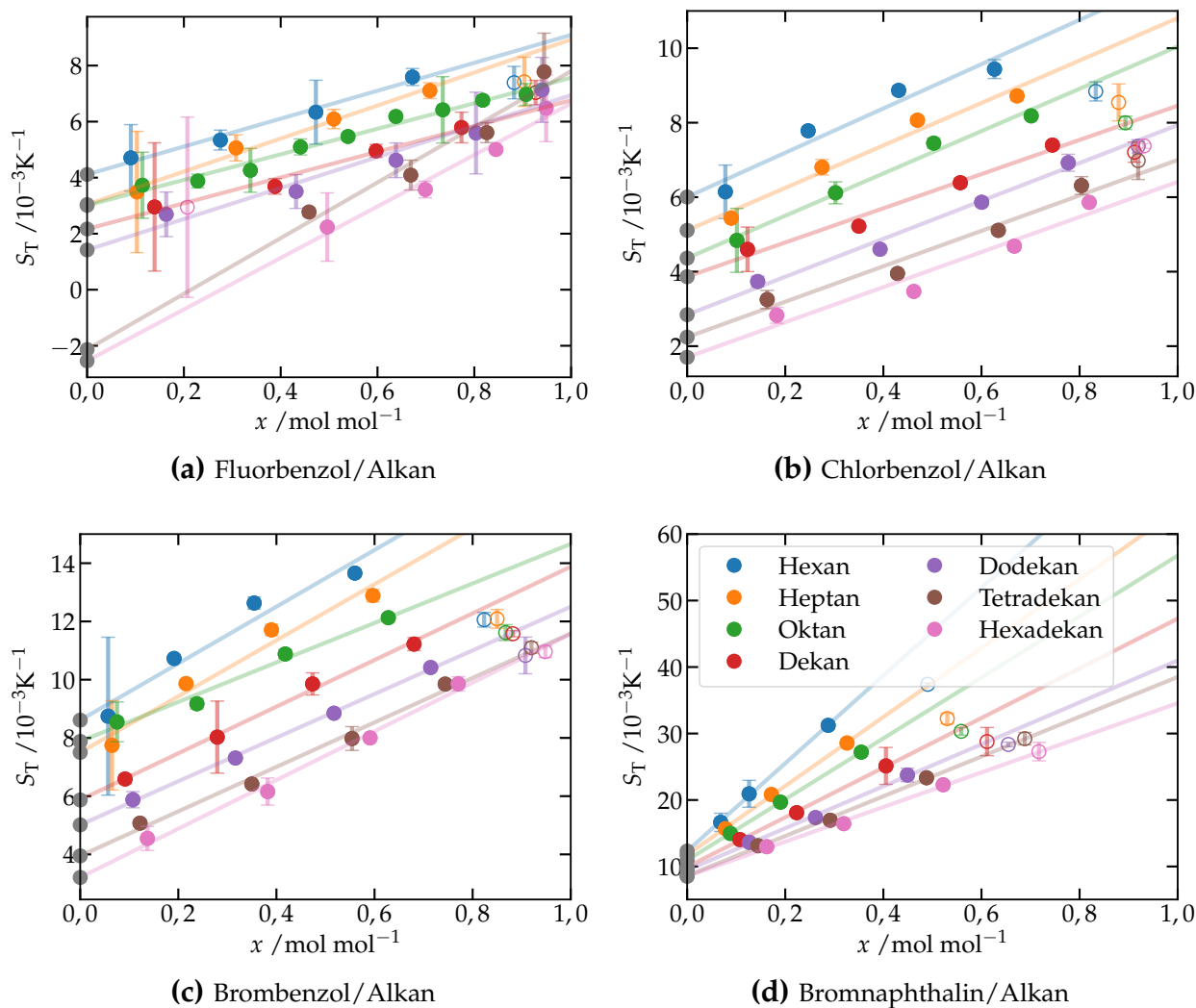
### B.1. Soretkoeffizient

Die Soretkoeffizienten an den Rändern des Konzentrationsbereichs finden in dieser Arbeit wie folgt Verwendung:

Bereich	System	Abschnitt
$x \rightarrow 0$	Halogenbenzol/Alkan	5.2, 6.4
	Methylnaphthalin/Alkan	5.3
	Bromnaphthalin/Alkan	5.3
$x \rightarrow 1$	Halogenbenzol/Alkan	6.4

Die Extrapolationen für den Bereich unendlicher Verdünnung  $x \rightarrow 0$  sind in Abb. B.1 sowie B.2 aufgezeigt. Hierbei wurde auf Grund eines weitestgehend linearen Verlaufs im Bereich kleiner Konzentrationen eine Gerade zur Bestimmung von  $S_T(x = 0)$  gewählt. Die offenen Symbole in den beiden Abbildungen wurde nicht zur Extrapolation verwendet. Dies liegt an der Krümmung des Kurvenverlaufs im Bereich höherer Konzentrationen und bei vereinzelter Punkten, wie z.B. Fluorbenzol/Hexadekan bei  $x \approx 0,2$ ,

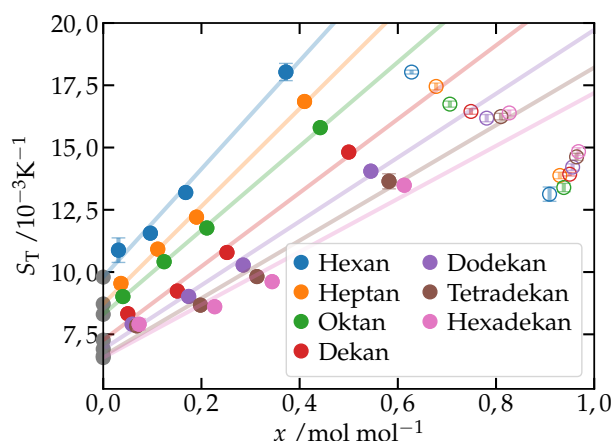
an zu großen Messungenauigkeiten. Die verwendeten Daten wurden in Abb. B.1 & B.2 durch graue Punkte markiert. Die Bestimmungsgesraden können Tab. B.1 entnommen werden.



**Abbildung B.1.:** Soretkoeffizienten der Halogenbenzol/Alkan- und Bromnaphthalin/Alkan-Mischungen bei  $T = 25^\circ$  mit jeweiliger Extrapolationsgerade für  $x \rightarrow 0$ . Die Geradengleichungen finden sich in Tab. B.1. Die grauen Punkte stellen die verwendeten extrapolierten Daten dar. Die Farben bezeichnen das Lösungsmittel und richten sich in allen Abbildungen nach der Legende in (d).

Auf Grund der Krümmung des Soretkoeffizienten mit zunehmender Konzentration wurde zur Bestimmung von  $S_T(x \rightarrow 1)$  ein Polynom dritter Ordnung verwendet. Diese Kurven sind in Abb. B.3 abgebildet und die entsprechenden Parameter in Tab. B.2 gegeben. Die verwendeten Daten wurden in Abb. B.3 mit grauen Punkten dargestellt.





**Abbildung B.2:** Soretkoeffizienten der Methylnaphthalin/Alkan-Mischungen bei  $T = 25^\circ\text{C}$  [88]. Die Linien stellen Extrapolationsgeraden für den Bereich  $x \rightarrow 0$  dar, wobei die offenen Symbole nicht zu deren Berechnung verwendet wurden.

**Tabelle B.1.:** Parameter zur Beschreibung der Extrapolationsgeraden  $S_T(x \rightarrow 0) = a_0 + a_1x$  aus Abb. B.1 & B.2,  $T = 25^\circ$ . Die verwendeten Messdaten der Methylnaphthalin/Alkan-Mischungen wurden aus [88] entnommen.

Mischung	$a_0$ / $10^{-3} \text{ K}^{-1}$	$a_1$ / $10^{-3} \text{ K}^{-1}$	Mischung	$a_0$ / $10^{-3} \text{ K}^{-1}$	$a_1$ / $10^{-3} \text{ K}^{-1}$
FB/nC <sub>6</sub>	4,114	4,979	ClB/nC <sub>6</sub>	6,005	5,943
FB/nC <sub>7</sub>	3,039	5,892	ClB/nC <sub>7</sub>	5,109	5,701
FB/nC <sub>8</sub>	3,009	4,560	ClB/nC <sub>8</sub>	4,364	5,684
FB/nC <sub>10</sub>	2,167	4,594	ClB/nC <sub>10</sub>	3,865	4,591
FB/nC <sub>12</sub>	1,420	5,523	ClB/nC <sub>12</sub>	2,845	5,090
FB/nC <sub>14</sub>	-2,133	9,934	ClB/nC <sub>14</sub>	2,242	4,756
FB/nC <sub>16</sub>	-2,541	9,188	ClB/nC <sub>16</sub>	1,701	4,710
BrB/nC <sub>6</sub>	8,610	9,741	BrN/nC <sub>6</sub>	12,323	65,995
BrB/nC <sub>7</sub>	7,502	9,626	BrN/nC <sub>7</sub>	11,748	51,834
BrB/nC <sub>8</sub>	7,879	6,782	BrN/nC <sub>8</sub>	10,944	45,816
BrB/nC <sub>10</sub>	5,869	8,010	BrN/nC <sub>10</sub>	9,925	37,349
BrB/nC <sub>12</sub>	5,012	7,492	BrN/nC <sub>12</sub>	9,447	31,545
BrB/nC <sub>14</sub>	3,949	7,638	BrN/nC <sub>14</sub>	8,595	29,909
BrB/nC <sub>16</sub>	3,208	8,362	BrN/nC <sub>16</sub>	8,526	26,041
MN/nC <sub>6</sub>	9,798	21,701			
MN/nC <sub>7</sub>	8,719	19,605			
MN/nC <sub>8</sub>	8,303	16,879			
MN/nC <sub>10</sub>	7,267	14,793			
MN/nC <sub>12</sub>	6,910	12,815			
MN/nC <sub>14</sub>	6,634	11,578			
MN/nC <sub>16</sub>	6,565	10,626			

**Tabelle B.2.:** Parameter zur Beschreibung der Polynome  $S_T(x) = b_0 + b_1x + b_2x^2 + b_3x^3$  aus Abb. B.3,  $T = 25^\circ\text{C}$ .

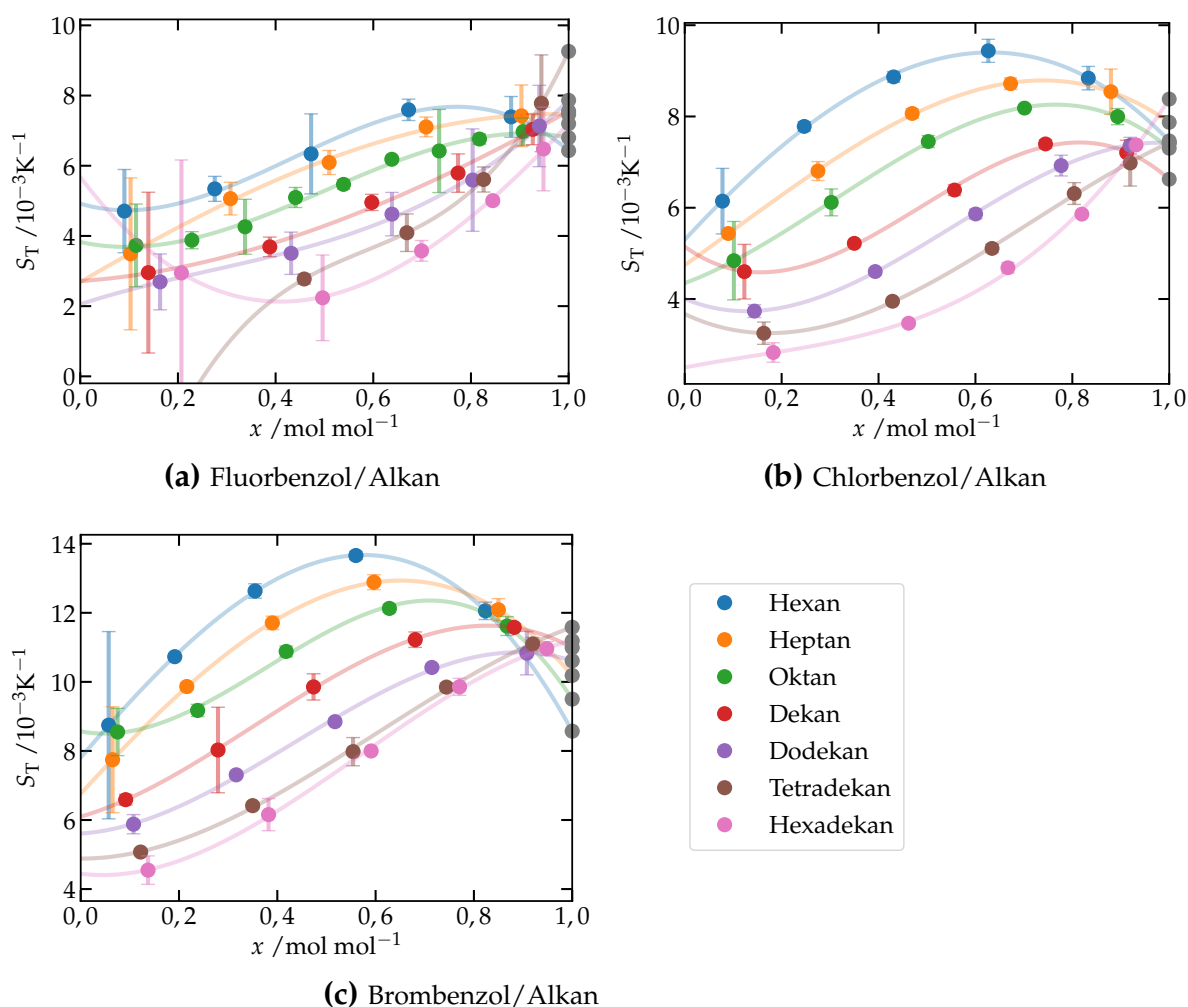
Mischung	$b_0$ / $10^{-3} \text{ K}^{-1}$	$b_1$ / $10^{-3} \text{ K}^{-1}$	$b_2$ / $10^{-3} \text{ K}^{-1}$	$b_3$ / $10^{-3} \text{ K}^{-1}$
FB/nC <sub>6</sub>	4,921	-4,183	24,795	-19,103
FB/nC <sub>7</sub>	2,684	8,170	-1,581	-1,807
FB/nC <sub>8</sub>	3,827	-3,067	17,898	-11,859
FB/nC <sub>10</sub>	2,714	0,970	4,838	-0,964
FB/nC <sub>12</sub>	2,054	4,530	-5,226	6,507
FB/nC <sub>14</sub>	-8,952	52,940	-80,822	46,093
FB/nC <sub>16</sub>	5,680	-18,433	26,536	-6,585
ClB/nC <sub>6</sub>	5,298	11,471	-5,410	-3,895
ClB/nC <sub>7</sub>	4,740	7,575	1,716	-6,159
ClB/nC <sub>8</sub>	4,347	3,954	9,699	-10,695
ClB/nC <sub>10</sub>	5,148	-7,663	29,135	-19,995
ClB/nC <sub>12</sub>	4,006	-4,472	19,856	-11,972
ClB/nC <sub>14</sub>	3,672	-5,051	16,514	-7,711
ClB/nC <sub>16</sub>	2,499	2,058	-2,788	6,612
BrB/nC <sub>6</sub>	7,805	16,746	-5,141	-10,837
BrB/nC <sub>7</sub>	6,761	15,579	-4,163	-7,989
BrB/nC <sub>8</sub>	8,568	-2,748	30,246	-26,564
BrB/nC <sub>10</sub>	6,098	4,064	14,368	-13,539
BrB/nC <sub>12</sub>	5,609	0,895	17,862	-13,756
BrB/nC <sub>14</sub>	4,884	-0,084	15,240	-8,458
BrB/nC <sub>16</sub>	4,445	-1,756	20,550	-12,051

Zusammenfassend stellt Tab. B.3 die in dieser Arbeit verwendeten Werte für  $S_T(x = 0)$  dar. Da sich die Extrapolation der Daten keines Modells bedient, wurde neben der aufgezeigten linearen Extrapolation auch ein Polynom (zweiter oder dritter Ordnung) und dessen Wert für  $x \rightarrow 0$  betrachtet. Die Differenz aus diesem Wert und dem verwendeten Wert der linearen Extrapolation bildet die in Tab. B.3 angegebene Fehlerabschätzung.

Die extrapolierten Daten  $S_T(x = 1)$  sind in Tab. B.4 aufgeführt. Auf eine Fehlerabschätzung anhand unterschiedlicher Extrapolationen wurde hierbei verzichtet, da diese Daten ausschließlich in Abb. 6.7 Verwendung finden und hierbei ein mittleres Fehlerintervall eines typischen Messfehlers eingezeichnet wurde. Dies begünstigt zum einen die Übersichtlichkeit in der genannten Abbildung und spiegelt die Unsicherheiten der Messung besser wieder.

**Tabelle B.3.:** Extrapolierte Werte der Soretkoeffizienten unterschiedlicher Mischungen bei  $T = 25^\circ\text{C}$  im Bereich  $x \rightarrow 0$ . Die Rohdaten der Methylnaphthalin/Alkan-Mischungen wurden aus [88] entnommen. Die Fehlerabschätzung wurde entweder mittels Polynom 2. Ordnung oder 3. Ordnung durchgeführt (siehe Text), markiert durch <sup>(a)</sup> bzw. <sup>(b)</sup>.

Mischung	$S_T(x=0)$ $/10^{-3} \text{ K}^{-1}$	Mischung	$S_T(x=0)$ $/10^{-3} \text{ K}^{-1}$
FB/nC <sub>6</sub>	$4,11 \pm 0,16$ <sup>(a)</sup>	CLB/nC <sub>6</sub>	$6,00 \pm 0,71$ <sup>(b)</sup>
FB/nC <sub>7</sub>	$3,04 \pm 0,36$ <sup>(b)</sup>	CLB/nC <sub>7</sub>	$5,11 \pm 0,37$ <sup>(b)</sup>
FB/nC <sub>8</sub>	$3,01 \pm 0,05$ <sup>(a)</sup>	CLB/nC <sub>8</sub>	$4,36 \pm 0,02$ <sup>(b)</sup>
FB/nC <sub>10</sub>	$2,17 \pm 0,47$ <sup>(a)</sup>	CLB/nC <sub>10</sub>	$3,86 \pm 0,09$ <sup>(a)</sup>
FB/nC <sub>12</sub>	$1,42 \pm 0,63$ <sup>(b)</sup>	CLB/nC <sub>12</sub>	$2,84 \pm 0,20$ <sup>(a)</sup>
FB/nC <sub>14</sub>	$-2,13 \pm 6,82$ <sup>(b)</sup>	CLB/nC <sub>14</sub>	$2,24 \pm 0,74$ <sup>(a)</sup>
FB/nC <sub>16</sub>	$-2,54 \pm 7,41$ <sup>(a)</sup>	CLB/nC <sub>16</sub>	$1,70 \pm 0,80$ <sup>(b)</sup>
BrB/nC <sub>6</sub>	$8,61 \pm 0,80$ <sup>(b)</sup>	BrN/nC <sub>6</sub>	$12,32 \pm 0,89$ <sup>(b)</sup>
BrB/nC <sub>7</sub>	$7,50 \pm 0,74$ <sup>(b)</sup>	BrN/nC <sub>7</sub>	$11,75 \pm 0,07$ <sup>(b)</sup>
BrB/nC <sub>8</sub>	$7,88 \pm 0,45$ <sup>(a)</sup>	BrN/nC <sub>8</sub>	$10,94 \pm 0,95$ <sup>(b)</sup>
BrB/nC <sub>10</sub>	$5,87 \pm 0,23$ <sup>(b)</sup>	BrN/nC <sub>10</sub>	$9,93 \pm 1,51$ <sup>(a)</sup>
BrB/nC <sub>12</sub>	$5,01 \pm 0,25$ <sup>(a)</sup>	BrN/nC <sub>12</sub>	$9,45 \pm 0,56$ <sup>(a)</sup>
BrB/nC <sub>14</sub>	$3,95 \pm 0,35$ <sup>(a)</sup>	BrN/nC <sub>14</sub>	$8,60 \pm 0,36$ <sup>(a)</sup>
BrB/nC <sub>16</sub>	$3,21 \pm 0,24$ <sup>(a)</sup>	BrN/nC <sub>16</sub>	$8,53 \pm 0,48$ <sup>(a)</sup>
MN/nC <sub>6</sub>	$9,80 \pm 0,19$ <sup>(b)</sup>		
MN/nC <sub>7</sub>	$8,72 \pm 0,15$ <sup>(b)</sup>		
MN/nC <sub>8</sub>	$8,30 \pm 0,01$ <sup>(b)</sup>		
MN/nC <sub>10</sub>	$7,27 \pm 0,74$ <sup>(b)</sup>		
MN/nC <sub>12</sub>	$6,91 \pm 0,92$ <sup>(a)</sup>		
MN/nC <sub>14</sub>	$6,63 \pm 0,66$ <sup>(a)</sup>		
MN/nC <sub>16</sub>	$6,56 \pm 0,36$ <sup>(a)</sup>		



**Abbildung B.3.:** Soretkoeffizienten der Halogenbenzol/Alkan-Mischungen bei  $T = 25\text{ °C}$  mit jeweiligen Polynom zur Extrapolation  $x \rightarrow 1$ . Die Parameter hierzu finden sich in Tab. B.2. Das jeweilige Lösungsmittel ist in (a)-(c) durch die unterschiedlichen Farben gekennzeichnet.

**Tabelle B.4.:** Extrapolierte Soretkoeffizienten  $S_T(x = 1)$  anhand eines Polynoms 3. Ordnung (siehe Tab. B.2) bei  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ .

Mischung	$S_T(x = 1)$ / $10^{-3}\text{ K}^{-1}$	Mischung	$S_T(x = 1)$ / $10^{-3}\text{ K}^{-1}$	Mischung	$S_T(x = 1)$ / $10^{-3}\text{ K}^{-1}$
FB/nC <sub>6</sub>	6,43	ClB/nC <sub>6</sub>	7,46	BrB/nC <sub>6</sub>	8,57
FB/nC <sub>7</sub>	7,46	ClB/nC <sub>7</sub>	7,87	BrB/nC <sub>7</sub>	10,19
FB/nC <sub>8</sub>	6,80	ClB/nC <sub>8</sub>	7,30	BrB/nC <sub>8</sub>	9,50
FB/nC <sub>10</sub>	7,56	ClB/nC <sub>10</sub>	6,62	BrB/nC <sub>10</sub>	10,99
FB/nC <sub>12</sub>	7,86	ClB/nC <sub>12</sub>	7,42	BrB/nC <sub>12</sub>	10,61
FB/nC <sub>14</sub>	9,26	ClB/nC <sub>14</sub>	7,42	BrB/nC <sub>14</sub>	11,58
FB/nC <sub>16</sub>	7,20	ClB/nC <sub>16</sub>	8,38	BrB/nC <sub>16</sub>	11,19

## B.2. Diffusionskoeffizient

Neben den Soretcoeffizienten wurden auch Diffusionskoeffizienten im Bereich  $c \rightarrow 0$  und  $c \rightarrow 1$  benötigt. Diese finden Anwendung in:

Bereich	System	Abschnitt
$c \rightarrow 0$	Halogenbenzol/Alkan	8.2, 7.3
	Methylnaphthalin/Alkan	7.3
	Bromnaphthalin/Alkan	7.3
	Isobutylbenzol/Alkan	7.3
$c \rightarrow 1$	Halogenbenzol/Alkan	8.3, 7.3
	Methylnaphthalin/Alkan	7.3
	Bromnaphthalin/Alkan	7.3
	Isobutylbenzol/Alkan	7.3

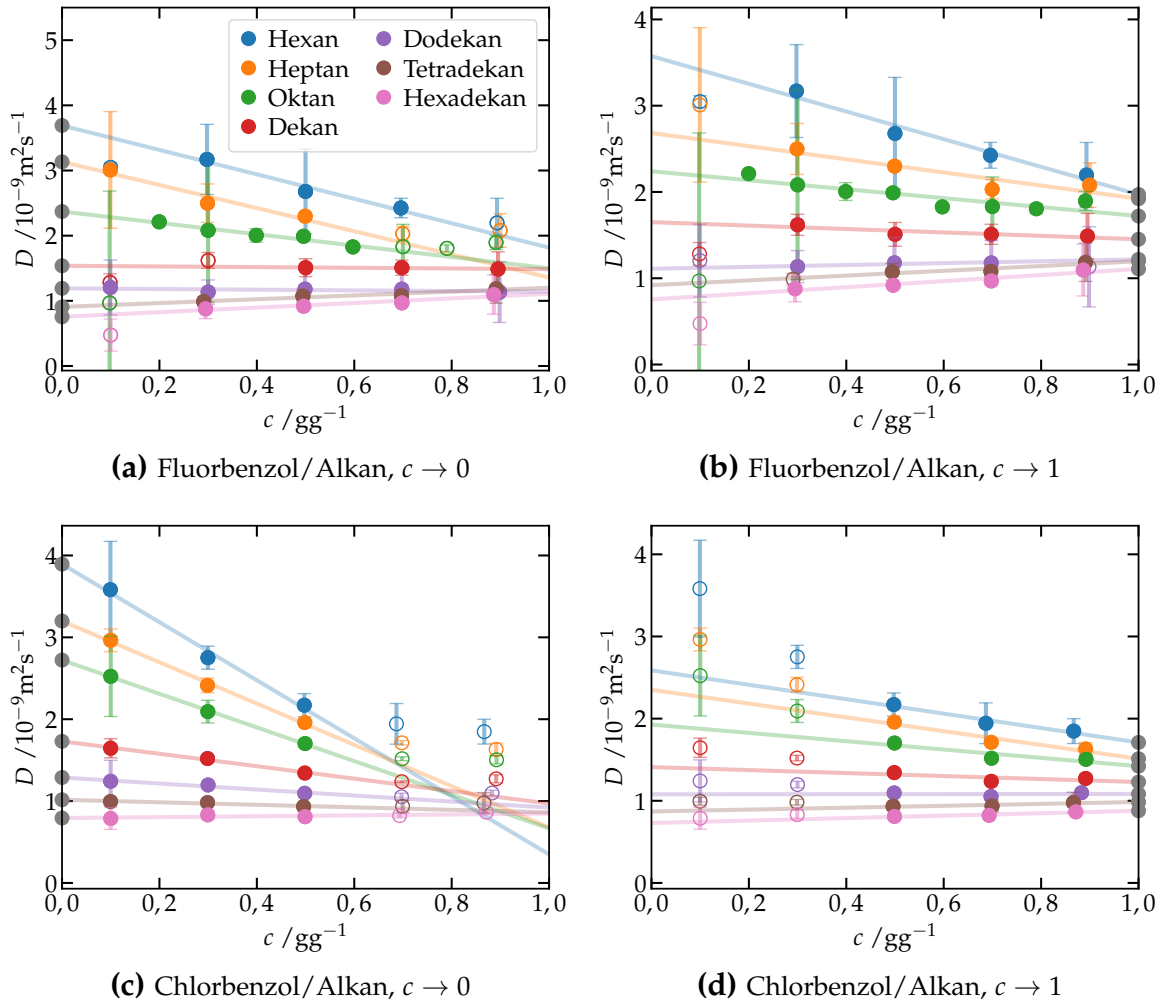
Die Diffusionskoeffizienten wurden im Falle der Halogenbenzol/Alkan-Mischungen an den entsprechenden Konzentrationsrändern linear extrapoliert; dies ist in Abb. B.4 und B.5 dargestellt. Offene Symbole wurden hierbei nicht zur jeweiligen Extrapolation verwendet. Aufgrund der gekrümmten Konzentrationsabhängigkeit wurde zusätzlich ein Polynom (zweiter oder dritter Ordnung) an die Diffusionskoeffizienten angepasst. Die jeweilige Differenz bei  $c = 0$  und  $c = 1$  im Vergleich zu den Werten anhand des linearen Fits bilden die Fehlerabschätzung der extrapolierten Daten.

Die Daten der Bromnaphthalin/Alkan-Mischungen hingegen wurden linear und kubisch betrachtet. Hierbei wurden für  $c \rightarrow 0$  die Werte der linearen Extrapolation gewählt (siehe Abb. B.5 (c)) und für  $c \rightarrow 1$  die Daten anhand des Polynoms (siehe Abb. B.5 (d)). Die Fehlerabschätzung erfolgte wie bei den Halogenbenzol/Alkan-Mischungen anhand der Differenz zu einer quadratischen bzw. kubischen Extrapolation für den Bereich unendlicher Verdünnung. Für den Konzentrationsrand  $c \rightarrow 1$  wurde die Differenz aus kubischer und quadratischer Extrapolation betrachtet.

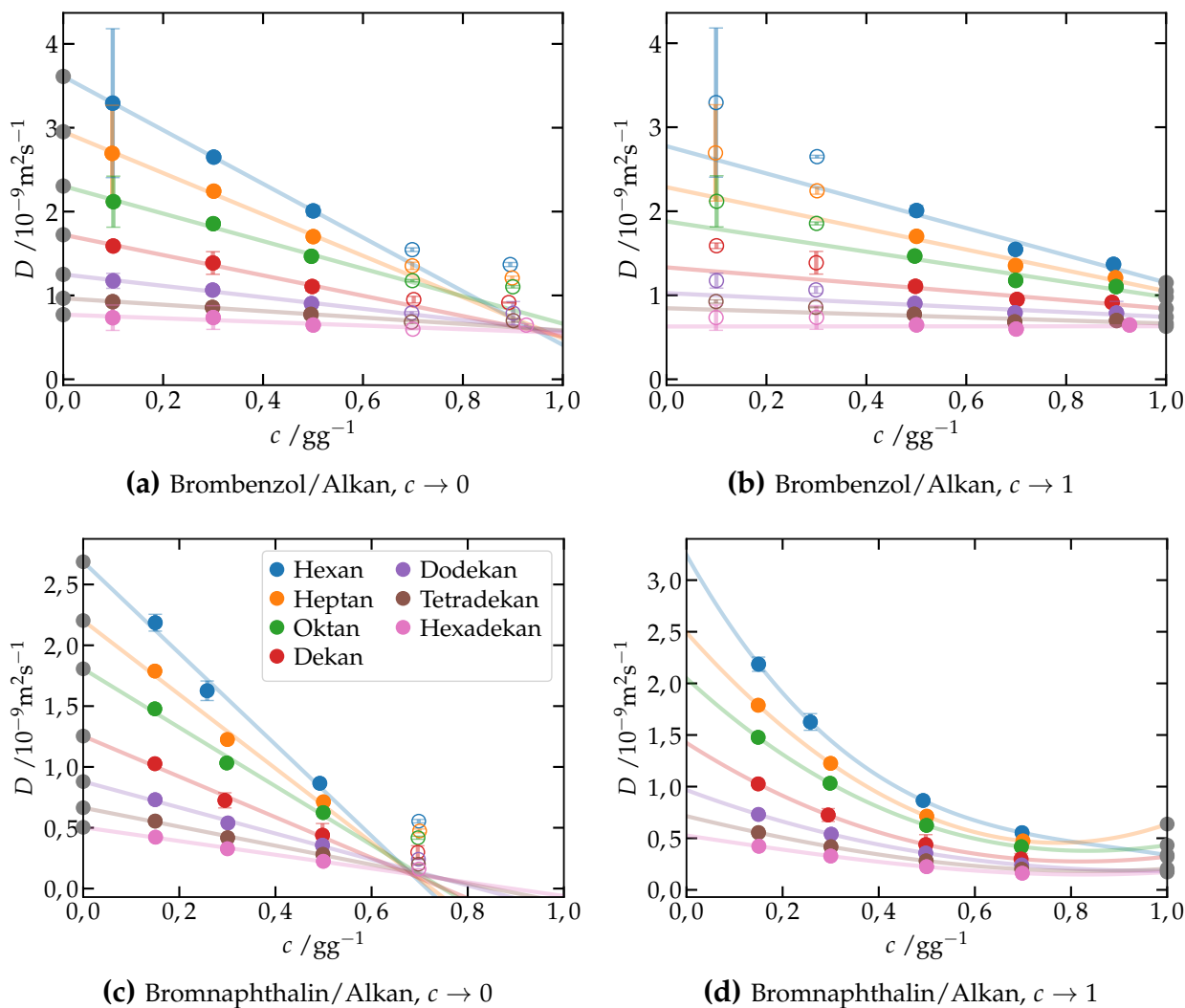
Weiterhin wurden in Abb. B.6 & B.7 auch Literaturdaten betrachtet, welche sich aus den Systemen Methylnaphthalin/Alkan (aus [88]) und Isobutylbenzol/Alkan (aus [105]) zusammensetzen. Analog zu den Halogenbenzol/Alkan-Mischungen wurden die Mischungen mit Methylnaphthalin linear gegen die Ränder des Konzentrationsbereiches extrapoliert und die entsprechenden Werte eines kubischen Polynoms als Fehlermaß verwendet. Die Daten der Isobutylbenzol/Alkan-Mischungen hingegen wurden kubisch für die Bereiche  $c \rightarrow 0$  und  $c \rightarrow 1$  ermittelt und deren Unsicherheit anhand eines entsprechenden Polynoms 2. Ordnung abgeschätzt.

Die Parameter zur Beschreibung der Halogenbenzol/Alkan-Mischungen sind in Tab. B.5, die der Bromnaphthalin/Alkan-Mischungen in Tab. B.5 & B.6 und jene der Literaturdaten Methylnaphthalin/Alkan bzw. Isobutylbenzol/Alkan in Tab. B.7 bzw. B.8 angegeben.

Abschließend finden sich in den Tabellen B.9 sowie B.10 die verwendeten Werte  $D(c = 0)$  bzw.  $D(c = 1)$  zusammen mit den abgeschätzten Unsicherheiten anhand der unterschiedlichen Extrapolationsmethoden.

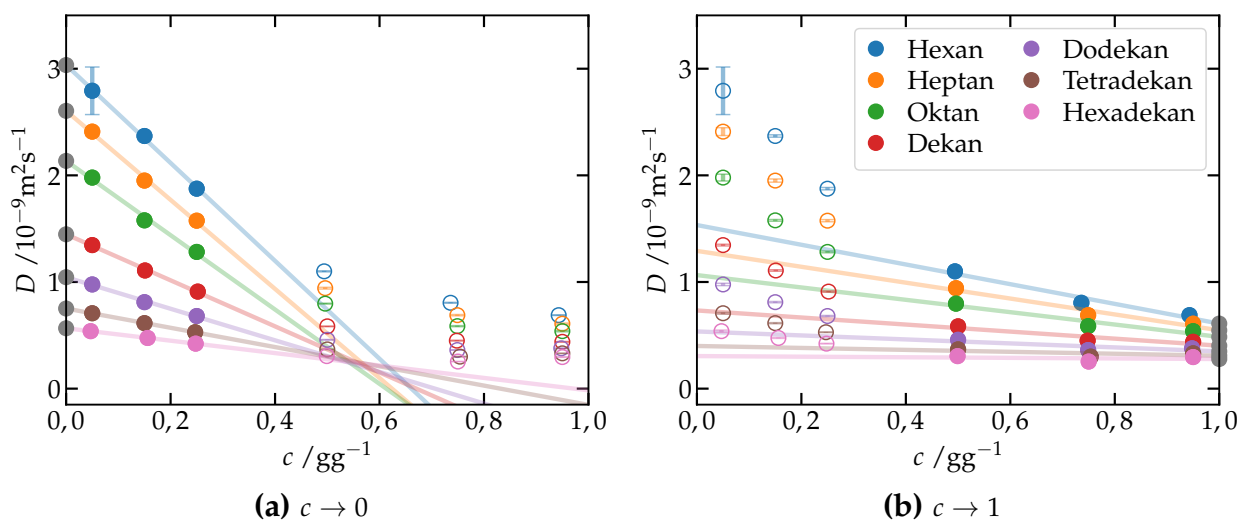


**Abbildung B.4.:** Diffusionskoeffizienten und Extrapolationen der Fluorbenzol/Alkan ((a), (b)), sowie der Chlorbenzol/Alkan-Mischungen ((c), (d)) bei  $T = 25\text{ °C}$ . Die grauen Punkte bezeichnen jeweils die anhand der Extrapolation erhaltenen Daten. Offene Symbole wurden zur Extrapolation nicht verwendet. Die Farben bezeichnen das jeweilige Lösungsmittel und sind der Legende in (a) zu entnehmen.

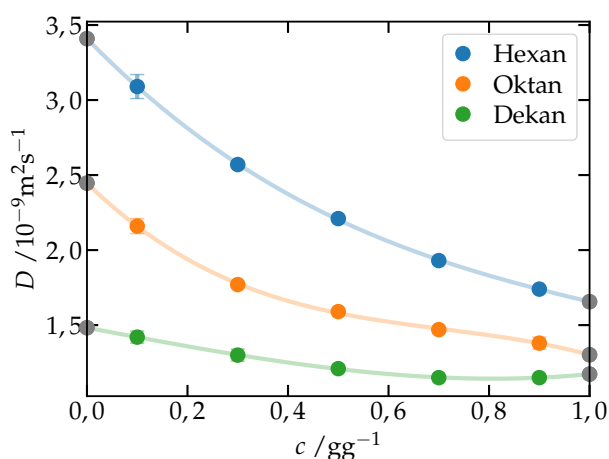


**Abbildung B.5.:** Diffusionskoeffizienten und Extrapolationen der Brombenzol/Alkan-Mischungen ((a), (b)), sowie der Bromnaphthalin/Alkan-Mischungen ((c), (d)) bei  $T = 25^\circ\text{C}$ . Die grauen Punkte bezeichnen jeweils die anhand der Extrapolation erhaltenen Daten. Offene Symbole wurden zur Extrapolation nicht verwendet. Die Farben bezeichnen das jeweilige Lösungsmittel und sind der Legende in (c) zu entnehmen.





**Abbildung B.6.:** Diffusionskoeffizienten der Methylnaphthalin/Alkan-Mischungen bei  $T = 25^\circ$  (Daten aus [88]). Die grauen Punkte markieren die extrapolierten Punkte an den entsprechenden Konzentrationsrändern. Offene Symbole wurden nicht zur Berechnung verwendet. Die Farben bezeichnen jeweils das Lösungsmittel und sind der Legende in (b) zu entnehmen.



**Abbildung B.7:** Diffusionskoeffizienten der Isobutylbenzol/Alkan-Mischungen bei  $T = 25^\circ \text{C}$  (Daten aus [105]). Die grauen Symbole an den Rändern des Konzentrationsbereichs bezeichnen die verwendeten Extrapolationen.

**Tabelle B.5.:** Geradenparameter zur Beschreibung des Diffusionskoeffizienten an den Rändern des Konzentrationsbereichs  $c \rightarrow 0$  und  $c \rightarrow 1$  bei  $T = 25\text{ °C}$  (siehe Abb. B.4, sowie Abb. B.5 (a)-(c)). Die Angabe erfolgt jeweils in der Form  $D(c) = a_0 + a_1c$ .

Mischung	$c \rightarrow 0$		$c \rightarrow 1$	
	$a_0$ / $10^{-9}\text{ m}^2\text{ s}^{-1}$	$a_1$ / $10^{-9}\text{ m}^2\text{ s}^{-1}$	$a_0$ / $10^{-9}\text{ m}^2\text{ s}^{-1}$	$a_1$ / $10^{-9}\text{ m}^2\text{ s}^{-1}$
FB/nC <sub>6</sub>	3,691	-1,875	3,574	-1,603
FB/nC <sub>7</sub>	3,133	-1,775	2,683	-0,761
FB/nC <sub>8</sub>	2,371	-0,872	2,240	-0,519
FB/nC <sub>10</sub>	1,538	-0,051	1,650	-0,198
FB/nC <sub>12</sub>	1,192	-0,051	1,110	0,108
FB/nC <sub>14</sub>	0,907	0,294	0,920	0,278
FB/nC <sub>16</sub>	0,755	0,353	0,755	0,353
CLB/nC <sub>6</sub>	3,895	-3,546	2,587	-0,877
CLB/nC <sub>7</sub>	3,199	-2,521	2,351	-0,840
CLB/nC <sub>8</sub>	2,722	-2,056	1,928	-0,507
CLB/nC <sub>10</sub>	1,730	-0,760	1,410	-0,181
CLB/nC <sub>12</sub>	1,288	-0,368	1,079	0,005
CLB/nC <sub>14</sub>	1,016	-0,154	0,870	0,116
CLB/nC <sub>16</sub>	0,793	0,054	0,730	0,149
BrB/nC <sub>6</sub>	3,612	-3,202	2,774	-1,624
BrB/nC <sub>7</sub>	2,953	-2,467	2,286	-1,237
BrB/nC <sub>8</sub>	2,304	-1,642	1,879	-0,903
BrB/nC <sub>10</sub>	1,724	-1,212	1,332	-0,489
BrB/nC <sub>12</sub>	1,251	-0,682	1,026	-0,284
BrB/nC <sub>14</sub>	0,966	-0,383	0,846	-0,182
BrB/nC <sub>16</sub>	0,771	-0,217	0,628	0,003
BrN/nC <sub>6</sub>	2,687	-3,758		
BrN/nC <sub>7</sub>	2,203	-3,038		
BrN/nC <sub>8</sub>	1,807	-2,413		
BrN/nC <sub>10</sub>	1,254	-1,667		
BrN/nC <sub>12</sub>	0,880	-1,068		
BrN/nC <sub>14</sub>	0,665	-0,780		
BrN/nC <sub>16</sub>	0,504	-0,565		

**Tabelle B.6.:** Parameter zur Beschreibung der Polynome  $D(c) = b_0 + b_1c + b_2c^2 + b_3c^3$  in Abbildung B.5 (d).  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ .

Mischung	$b_0$ / $10^{-9}\text{ m}^2\text{ s}^{-1}$	$b_1$ / $10^{-9}\text{ m}^2\text{ s}^{-1}$	$b_2$ / $10^{-9}\text{ m}^2\text{ s}^{-1}$	$b_3$ / $10^{-9}\text{ m}^2\text{ s}^{-1}$
BrN/nC <sub>6</sub>	3,245	-8,270	8,554	-3,192
BrN/nC <sub>7</sub>	2,493	-5,211	3,249	0,106
BrN/nC <sub>8</sub>	2,050	-4,290	3,075	-0,403
BrN/nC <sub>10</sub>	1,424	-2,977	2,136	-0,261
BrN/nC <sub>12</sub>	0,967	-1,743	1,113	-0,154
BrN/nC <sub>14</sub>	0,714	-1,137	0,446	0,181
BrN/nC <sub>16</sub>	0,527	-0,709	0,058	0,297

**Tabelle B.7.:** Geradenparameter zur Beschreibung des Diffusionskoeffizienten der Methylnaphthalin/Alkan-Mischungen (aus [88]) an den Rändern des Konzentrationsbereichs  $c \rightarrow 0$  und  $c \rightarrow 1$  bei  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$  (siehe Abb. B.6). Die Angabe erfolgt jeweils in der Form  $D(c) = a_0 + a_1c$ .

Mischung	$c \rightarrow 0$		$c \rightarrow 1$	
	$a_0$ / $10^{-9}\text{ m}^2\text{ s}^{-1}$	$a_1$ / $10^{-9}\text{ m}^2\text{ s}^{-1}$	$a_0$ / $10^{-9}\text{ m}^2\text{ s}^{-1}$	$a_1$ / $10^{-9}\text{ m}^2\text{ s}^{-1}$
MN/nC <sub>6</sub>	3,034	-4,590	1,534	-0,924
MN/nC <sub>7</sub>	2,605	-4,175	1,292	-0,745
MN/nC <sub>8</sub>	2,136	-3,485	1,065	-0,580
MN/nC <sub>10</sub>	1,447	-2,158	0,733	-0,330
MN/nC <sub>12</sub>	1,045	-1,480	0,536	-0,187
MN/nC <sub>14</sub>	0,751	-0,904	0,400	-0,091
MN/nC <sub>16</sub>	0,566	-0,582	0,305	-0,028

**Tabelle B.8.:** Parameter zur Beschreibung der Polynome  $D(c) = b_0 + b_1c + b_2c^2 + b_3c^3$  der Isobutylbenzol/Alkan-Mischungen (aus [105]) bei  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ . Darstellung der Daten in Abb. B.7.

Mischung	$b_0$ / $10^{-9}\text{ m}^2\text{ s}^{-1}$	$b_1$ / $10^{-9}\text{ m}^2\text{ s}^{-1}$	$b_2$ / $10^{-9}\text{ m}^2\text{ s}^{-1}$	$b_3$ / $10^{-9}\text{ m}^2\text{ s}^{-1}$
IBB/nC <sub>6</sub>	3,409	-3,439	2,415	-0,729
IBB/nC <sub>8</sub>	2,446	-3,260	3,991	-1,875
IBB/nC <sub>10</sub>	1,483	-0,635	0,013	0,313

**Tabelle B.9.:** Extrapolierte Diffusionskoeffizienten für den Bereich unendlicher Verdünnung ( $c \rightarrow 0$ ) bei  $T = 25^\circ\text{C}$ . Die zur Extrapolation verwendeten Daten stammen für die Methylnaphthalin/Alkan-Mischungen aus [88], sowie für die Isobutylbenzol/Alkan-Mischungen aus [105]. Die Parameter der Extrapolationsfunktionen finden sich in Tab. B.5, B.7 und B.8. Die Fehlerabschätzung wurde anhand der Differenz zwischen linearer Extrapolation und Polynom zweiter <sup>(a)</sup> oder dritter Ordnung <sup>(b)</sup> durchgeführt, oder anhand der Differenz von kubischer und quadratischer Extrapolation <sup>(c)</sup>.

Mischung	$D(c = 0)$ / $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	Mischung	$D(c = 0)$ / $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
FB/nC <sub>6</sub>	$3,69 \pm 0,52$ <sup>(a)</sup>	ClB/nC <sub>6</sub>	$3,89 \pm 0,20$ <sup>(a)</sup>
FB/nC <sub>7</sub>	$3,13 \pm 0,15$ <sup>(a)</sup>	ClB/nC <sub>7</sub>	$3,20 \pm 0,09$ <sup>(b)</sup>
FB/nC <sub>8</sub>	$2,37 \pm 0,09$ <sup>(b)</sup>	ClB/nC <sub>8</sub>	$2,72 \pm 0,04$ <sup>(b)</sup>
FB/nC <sub>10</sub>	$1,54 \pm 0,32$ <sup>(a)</sup>	ClB/nC <sub>10</sub>	$1,73 \pm 0,05$ <sup>(a)</sup>
FB/nC <sub>12</sub>	$1,19 \pm 0,01$ <sup>(a)</sup>	ClB/nC <sub>12</sub>	$1,29 \pm 0,03$ <sup>(a)</sup>
FB/nC <sub>14</sub>	$0,91 \pm 0,04$ <sup>(a)</sup>	ClB/nC <sub>14</sub>	$1,02 \pm 0,02$ <sup>(a)</sup>
FB/nC <sub>16</sub>	$0,75 \pm 0,39$ <sup>(a)</sup>	ClB/nC <sub>16</sub>	$0,79 \pm 0,01$ <sup>(a)</sup>
BrB/nC <sub>6</sub>	$3,61 \pm 0,04$ <sup>(b)</sup>	BrN/nC <sub>6</sub>	$2,69 \pm 0,40$ <sup>(a)</sup>
BrB/nC <sub>7</sub>	$2,95 \pm 0,09$ <sup>(a)</sup>	BrN/nC <sub>7</sub>	$2,20 \pm 0,29$ <sup>(a)</sup>
BrB/nC <sub>8</sub>	$2,30 \pm 0,06$ <sup>(a)</sup>	BrN/nC <sub>8</sub>	$1,81 \pm 0,22$ <sup>(a)</sup>
BrB/nC <sub>10</sub>	$1,72 \pm 0,05$ <sup>(a)</sup>	BrN/nC <sub>10</sub>	$1,25 \pm 0,16$ <sup>(a)</sup>
BrB/nC <sub>12</sub>	$1,25 \pm 0,04$ <sup>(a)</sup>	BrN/nC <sub>12</sub>	$0,88 \pm 0,08$ <sup>(a)</sup>
BrB/nC <sub>14</sub>	$0,97 \pm 0,03$ <sup>(a)</sup>	BrN/nC <sub>14</sub>	$0,66 \pm 0,06$ <sup>(a)</sup>
BrB/nC <sub>16</sub>	$0,77 \pm 0,02$ <sup>(a)</sup>	BrN/nC <sub>16</sub>	$0,50 \pm 0,04$ <sup>(a)</sup>
MN/nC <sub>6</sub>	$3,03 \pm 0,07$ <sup>(b)</sup>	IBB/nC <sub>6</sub>	$3,41 \pm 0,04$ <sup>(c)</sup>
MN/nC <sub>7</sub>	$2,60 \pm 0,08$ <sup>(b)</sup>	IBB/nC <sub>8</sub>	$2,45 \pm 0,11$ <sup>(c)</sup>
MN/nC <sub>8</sub>	$2,14 \pm 0,07$ <sup>(b)</sup>	IBB/nC <sub>10</sub>	$1,48 \pm 0,02$ <sup>(c)</sup>
MN/nC <sub>10</sub>	$1,45 \pm 0,04$ <sup>(b)</sup>		
MN/nC <sub>12</sub>	$1,05 \pm 0,02$ <sup>(b)</sup>		
MN/nC <sub>14</sub>	$0,75 \pm 0,01$ <sup>(b)</sup>		
MN/nC <sub>16</sub>	$0,57 \pm 0,01$ <sup>(b)</sup>		

**Tabelle B.10.:** Extrapolierte Diffusionskoeffizienten für den Bereich  $c \rightarrow 1$  bei  $T = 25^\circ\text{C}$ . Die zur Extrapolation verwendeten Daten stammen für die Methylnaphthalin/Alkan-Mischungen aus [88], sowie für die Isobutylbenzol/Alkan-Mischungen aus [105]. Die Parameter der entsprechenden Extrapolationsfunktionen finden sich in Tab. B.5, B.6 sowie in Tab. B.7 und B.8. Die Fehlerabschätzung wurde anhand der Differenz zwischen linearer Extrapolation und Polynom zweiter <sup>(a)</sup> oder dritter Ordnung <sup>(b)</sup> durchgeführt, oder anhand der Differenz von kubischer und quadratischer Extrapolation <sup>(c)</sup>.

Mischung	$D(c=1)$ $/10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	Mischung	$D(c=1)$ $/10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
FB/nC <sub>6</sub>	$1,97 \pm 0,04$ <sup>(a)</sup>	ClB/nC <sub>6</sub>	$1,71 \pm 0,19$ <sup>(b)</sup>
FB/nC <sub>7</sub>	$1,92 \pm 0,20$ <sup>(a)</sup>	ClB/nC <sub>7</sub>	$1,51 \pm 0,13$ <sup>(a)</sup>
FB/nC <sub>8</sub>	$1,72 \pm 0,31$ <sup>(a)</sup>	ClB/nC <sub>8</sub>	$1,42 \pm 0,11$ <sup>(a)</sup>
FB/nC <sub>10</sub>	$1,45 \pm 0,08$ <sup>(a)</sup>	ClB/nC <sub>10</sub>	$1,23 \pm 0,04$ <sup>(a)</sup>
FB/nC <sub>12</sub>	$1,22 \pm 0,08$ <sup>(a)</sup>	ClB/nC <sub>12</sub>	$1,08 \pm 0,02$ <sup>(a)</sup>
FB/nC <sub>14</sub>	$1,20 \pm 0,02$ <sup>(a)</sup>	ClB/nC <sub>14</sub>	$0,99 \pm 0,02$ <sup>(a)</sup>
FB/nC <sub>16</sub>	$1,11 \pm 0,08$ <sup>(a)</sup>	ClB/nC <sub>16</sub>	$0,88 \pm 0,01$ <sup>(a)</sup>
BrB/nC <sub>6</sub>	$1,15 \pm 0,11$ <sup>(a)</sup>	BrN/nC <sub>6</sub>	$0,34 \pm 0,24$ <sup>(c)</sup>
BrB/nC <sub>7</sub>	$1,05 \pm 0,06$ <sup>(a)</sup>	BrN/nC <sub>7</sub>	$0,64 \pm 0,02$ <sup>(c)</sup>
BrB/nC <sub>8</sub>	$0,98 \pm 0,04$ <sup>(a)</sup>	BrN/nC <sub>8</sub>	$0,43 \pm 0,06$ <sup>(c)</sup>
BrB/nC <sub>10</sub>	$0,84 \pm 0,04$ <sup>(a)</sup>	BrN/nC <sub>10</sub>	$0,32 \pm 0,04$ <sup>(c)</sup>
BrB/nC <sub>12</sub>	$0,74 \pm 0,02$ <sup>(a)</sup>	BrN/nC <sub>12</sub>	$0,18 \pm 0,02$ <sup>(c)</sup>
BrB/nC <sub>14</sub>	$0,66 \pm 0,02$ <sup>(a)</sup>	BrN/nC <sub>14</sub>	$0,20 \pm 0,03$ <sup>(c)</sup>
BrB/nC <sub>16</sub>	$0,63 \pm 0,01$ <sup>(a)</sup>	BrN/nC <sub>16</sub>	$0,17 \pm 0,04$ <sup>(c)</sup>
MN/nC <sub>6</sub>	$0,61 \pm 0,10$ <sup>(b)</sup>	IBB/nC <sub>6</sub>	$1,66 \pm 0,04$ <sup>(c)</sup>
MN/nC <sub>7</sub>	$0,55 \pm 0,06$ <sup>(b)</sup>	IBB/nC <sub>8</sub>	$1,30 \pm 0,11$ <sup>(c)</sup>
MN/nC <sub>8</sub>	$0,49 \pm 0,05$ <sup>(b)</sup>	IBB/nC <sub>10</sub>	$1,17 \pm 0,02$ <sup>(c)</sup>
MN/nC <sub>10</sub>	$0,40 \pm 0,05$ <sup>(b)</sup>		
MN/nC <sub>12</sub>	$0,35 \pm 0,04$ <sup>(b)</sup>		
MN/nC <sub>14</sub>	$0,31 \pm 0,04$ <sup>(b)</sup>		
MN/nC <sub>16</sub>	$0,28 \pm 0,04$ <sup>(b)</sup>		

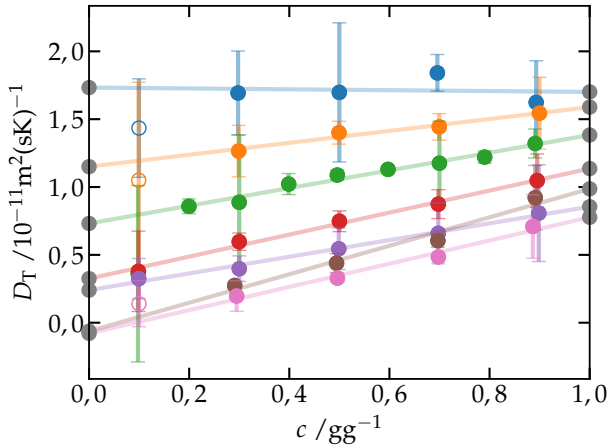
### B.3. Thermodiffusionskoeffizient

Analog zu den Transportkoeffizienten  $S_T$  und  $D$ , wurde der Thermodiffusionskoeffizient ebenfalls an beiden Rändern des Konzentrationsbereichs betrachtet. Die extrapolierten Daten finden in dieser Arbeit wie folgt Anwendung:

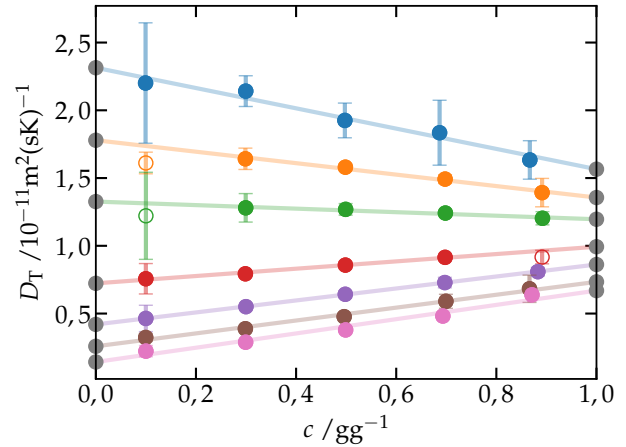
Bereich	System	Abschnitt
$c \rightarrow 0$	Halogenbenzol/ Alkan	7.2.1, 9.2
	Methylnaphthalin/ Alkan	7.2.1, 9.2
	Bromnaphthalin/ Alkan	7.2.1, 9.2
	Isobutylbenzol/ Alkan	7.2.1
	Toluol/ Alkan	7.2.1, 9.2
$c \rightarrow 1$	Halogenbenzol/ Alkan	7.2.4, 9.2
	Methylnaphthalin/ Alkan	7.2.4, 9.2
	Bromnaphthalin/ Alkan	7.2.4, 9.2
	Isobutylbenzol/ Alkan	7.2.4
	Toluol/ Alkan	7.2.4, 9.2

Auf Grund der weitestgehend linearen Konzentrationsabhängigkeit von  $D_T$  konnten alle Mischungen mittels einer Geraden in beide Bereiche  $c \rightarrow 0$  als auch  $c \rightarrow 1$  extrapoliert werden. Diese sind zusammen mit den Messdaten in Abb. B.8 im Falle der eigenen Experimente und in Abb. B.9 für Literaturdaten abgebildet. Offene Symbole bezeichnen Daten welche nicht zur Bestimmung der Geraden verwendet wurden. Die berechneten Parameter der linearen Funktion sind in Tab. B.11 sowie B.12 aufgeführt.

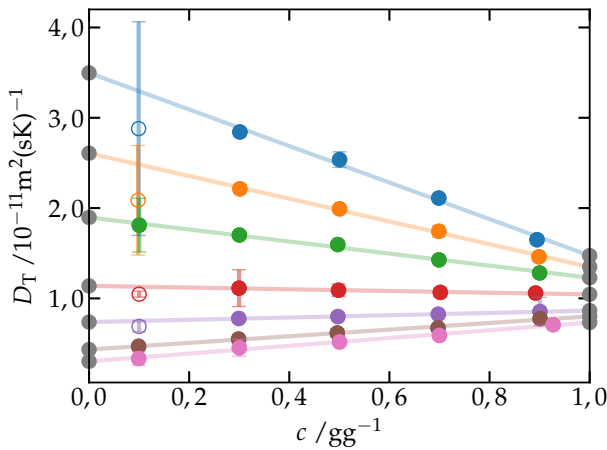
Die verwendeten Extrapolationen, d.h.  $D_T(c = 0)$  und  $D_T(c = 1)$  sind in den Abb. B.8 und B.9 als graue Punkte dargestellt und finden sich zusammen mit einer Fehlerabschätzung in den Tabellen B.13 bzw. B.14. Die angegebenen Unsicherheiten wurde jeweils anhand der Differenz linearer und quadratischer Extrapolation abgeschätzt.



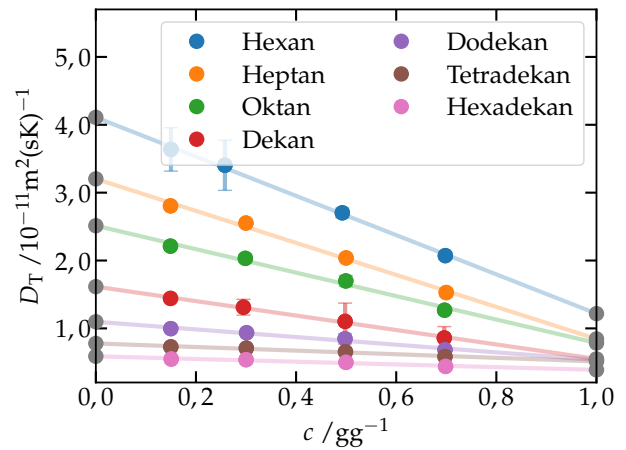
(a) Fluorbenzol/Alkan



(b) Chlorbenzol/Alkan

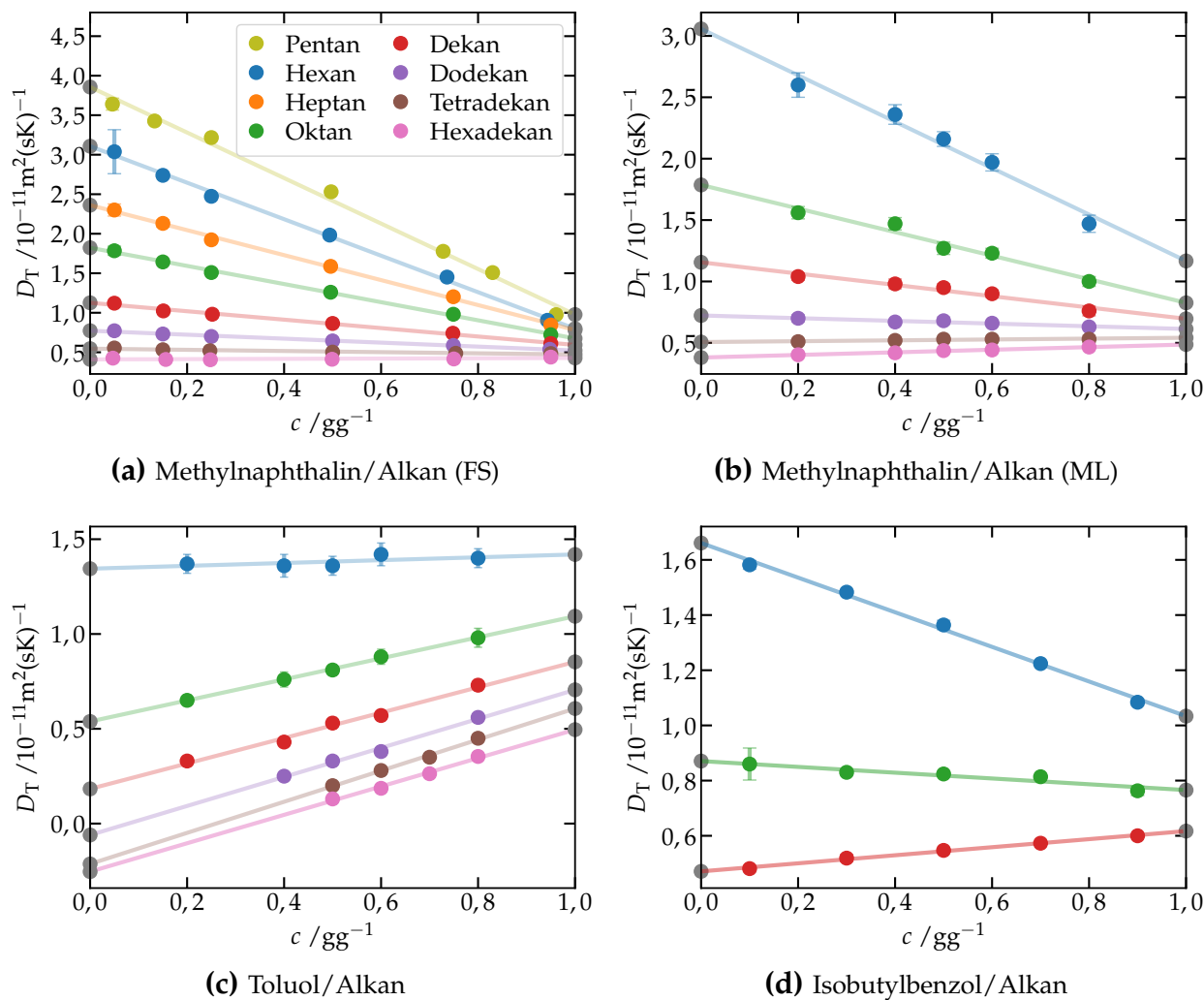


(c) Brombenzol/Alkan



(d) Bromnaphthalin/Alkan

**Abbildung B.8.:** Lineare Extrapolationen der Thermodiffusionskoeffizienten der Halogenbenzol/Alkan- ((a)-(c)) und Bromnaphthalin/Alkan-Mischungen (d). Offene Punkte wurden nicht zum Fit verwendet. Die grauen Punkte markieren die Werte für  $D_T(c=0)$  bzw.  $D_T(c=1)$ . Die Legende in (d) beschreibt das Lösungsmittel der jeweiligen Mischung. Diese Farbzuoordnung gilt für (a)-(d).  $T = 25^\circ\text{C}$ .



**Abbildung B.9.:** Lineare Extrapolationen der Thermodiffusionskoeffizienten der Methylnaphthalin/Alkan- ((a) [88], (b) [20, 113]), Toluol/Alkan-Mischungen (c) [20, 113] und Isobutylbenzol/Alkan-Mischungen [105]. Die grauen Punkte markieren die Werte für  $D_T(c=0)$  bzw.  $D_T(c=1)$ . Die Legende in (a) beschreibt das Lösungsmittel der jeweiligen Mischung. Diese Farbzuordnung gilt für (a)-(d).  $T = 25^\circ\text{C}$ .



**Tabelle B.11.:** Parameter zur Beschreibung der Extrapolationsgeraden  $D_T(c) = a_0 + a_1c$  aus Abb. B.8,  $T = 25^\circ$ .

Mischung	$a_0$ $/10^{-11} \text{ m}^2(\text{sK})^{-1}$	$a_1$ $/10^{-11} \text{ m}^2(\text{sK})^{-1}$
FB/nC <sub>6</sub>	1,733	-0,032
FB/nC <sub>7</sub>	1,150	0,439
FB/nC <sub>8</sub>	0,732	0,652
FB/nC <sub>10</sub>	0,325	0,811
FB/nC <sub>12</sub>	0,240	0,615
FB/nC <sub>14</sub>	-0,063	1,050
FB/nC <sub>16</sub>	-0,078	0,856
CLB/nC <sub>6</sub>	2,314	-0,749
CLB/nC <sub>7</sub>	1,779	-0,423
CLB/nC <sub>8</sub>	1,326	-0,130
CLB/nC <sub>10</sub>	0,723	0,270
CLB/nC <sub>12</sub>	0,420	0,442
CLB/nC <sub>14</sub>	0,258	0,475
CLB/nC <sub>16</sub>	0,143	0,527
BrB/nC <sub>6</sub>	3,497	-2,023
BrB/nC <sub>7</sub>	2,607	-1,259
BrB/nC <sub>8</sub>	1,897	-0,668
BrB/nC <sub>10</sub>	1,138	-0,094
BrB/nC <sub>12</sub>	0,738	0,127
BrB/nC <sub>14</sub>	0,434	0,367
BrB/nC <sub>16</sub>	0,303	0,431
BrN/nC <sub>6</sub>	4,110	-2,892
BrN/nC <sub>7</sub>	3,203	-2,359
BrN/nC <sub>8</sub>	2,513	-1,728
BrN/nC <sub>10</sub>	1,615	-1,065
BrN/nC <sub>12</sub>	1,098	-0,563
BrN/nC <sub>14</sub>	0,778	-0,265
BrN/nC <sub>16</sub>	0,589	-0,200

**Tabelle B.12.:** Parameter zur Beschreibung der Extrapolationsgeraden  $D_T(c) = a_0 + a_1c$  aus Abb. B.9,  $T = 25^\circ$ . Die Extrapolationen wurden anhand von Literaturdaten gewonnen. Hierbei stammen die Daten für Mischungen mit MN (FS) aus [88], MN (ML) sowie Tol aus [20, 113] und Mischungen mit IBB aus [105].

Mischung	$a_0$ / $10^{-11} \text{ m}^2(\text{sK})^{-1}$	$a_1$ / $10^{-11} \text{ m}^2(\text{sK})^{-1}$
MN/nC <sub>5</sub> (FS)	3,856	-2,879
MN/nC <sub>6</sub> (FS)	3,108	-2,309
MN/nC <sub>7</sub> (FS)	2,361	-1,580
MN/nC <sub>8</sub> (FS)	1,822	-1,147
MN/nC <sub>10</sub> (FS)	1,126	-0,533
MN/nC <sub>12</sub> (FS)	0,773	-0,251
MN/nC <sub>14</sub> (FS)	0,546	-0,073
MN/nC <sub>16</sub> (FS)	0,410	0,018
MN/nC <sub>6</sub> (ML)	3,057	-1,890
MN/nC <sub>8</sub> (ML)	1,786	-0,960
MN/nC <sub>10</sub> (ML)	1,156	-0,460
MN/nC <sub>12</sub> (ML)	0,723	-0,110
MN/nC <sub>14</sub> (ML)	0,506	0,035
MN/nC <sub>16</sub> (ML)	0,380	0,106
Tol/nC <sub>6</sub>	1,345	0,075
Tol/nC <sub>8</sub>	0,539	0,555
Tol/nC <sub>10</sub>	0,183	0,670
Tol/nC <sub>12</sub>	-0,060	0,766
Tol/nC <sub>14</sub>	-0,213	0,820
Tol/nC <sub>16</sub>	-0,254	0,749
IBB/nC <sub>6</sub>	1,661	-0,627
IBB/nC <sub>8</sub>	0,871	-0,105
IBB/nC <sub>10</sub>	0,471	0,146

**Tabelle B.13.:** Extrapolierte Thermodiffusionskoeffizienten für den Bereich  $c \rightarrow 0$  bei  $T = 25\text{ °C}$ . Die zur Extrapolation verwendeten Daten stammen für Mischungen mit MN (FS) aus [88], MN (ML) sowie Tol aus [20, 113] und Mischungen mit IBB aus [105]. Die Parameter der entsprechenden Extrapolationsfunktionen finden sich in Tab. B.11 und B.12.

Mischung	$D_T(c=0)$ $/10^{-11}\text{ m}^2(\text{sK})^{-1}$	Mischung	$D_T(c=0)$ $/10^{-11}\text{ m}^2(\text{sK})^{-1}$
FB/nC <sub>6</sub>	1,73 ± 0,45	ClB/nC <sub>6</sub>	2,31 ± 0,06
FB/nC <sub>7</sub>	1,15 ± 0,20	ClB/nC <sub>7</sub>	1,78 ± 0,18
FB/nC <sub>8</sub>	0,73 ± 0,04	ClB/nC <sub>8</sub>	1,33 ± 0,13
FB/nC <sub>10</sub>	0,32 ± 0,03	ClB/nC <sub>10</sub>	0,72 ± 0,01
FB/nC <sub>12</sub>	0,24 ± 0,04	ClB/nC <sub>12</sub>	0,42 ± 0,01
FB/nC <sub>14</sub>	-0,06 ± 0,30	ClB/nC <sub>14</sub>	0,26 ± 0,03
FB/nC <sub>16</sub>	-0,08 ± 0,21	ClB/nC <sub>16</sub>	0,14 ± 0,07
BrB/nC <sub>6</sub>	3,50 ± 0,59	BrN/nC <sub>6</sub>	4,11 ± 0,11
BrB/nC <sub>7</sub>	2,61 ± 0,53	BrN/nC <sub>7</sub>	3,20 ± 0,14
BrB/nC <sub>8</sub>	1,90 ± 0,04	BrN/nC <sub>8</sub>	2,51 ± 0,18
BrB/nC <sub>10</sub>	1,14 ± 0,10	BrN/nC <sub>10</sub>	1,62 ± 0,06
BrB/nC <sub>12</sub>	0,74 ± 0,08	BrN/nC <sub>12</sub>	1,10 ± 0,08
BrB/nC <sub>14</sub>	0,43 ± 0,01	BrN/nC <sub>14</sub>	0,78 ± 0,04
BrB/nC <sub>16</sub>	0,30 ± 0,01	BrN/nC <sub>16</sub>	0,59 ± 0,04
MN/nC <sub>5</sub> (FS)	3,86 ± 0,13	–	–
MN/nC <sub>6</sub> (FS)	3,11 ± 0,01	MN/nC <sub>6</sub> (ML)	3,06 ± 0,32
MN/nC <sub>7</sub> (FS)	2,36 ± 0,01	–	–
MN/nC <sub>8</sub> (FS)	1,82 ± 0,01	MN/nC <sub>8</sub> (ML)	1,79 ± 0,09
MN/nC <sub>10</sub> (FS)	1,13 ± 0,01	MN/nC <sub>10</sub> (ML)	1,16 ± 0,11
MN/nC <sub>12</sub> (FS)	0,77 ± 0,01	MN/nC <sub>12</sub> (ML)	0,72 ± 0,01
MN/nC <sub>14</sub> (FS)	0,55 ± 0,01	MN/nC <sub>14</sub> (ML)	0,51 ± 0,02
MN/nC <sub>16</sub> (FS)	0,41 ± 0,02	MN/nC <sub>16</sub> (ML)	0,38 ± 0,01
Tol/nC <sub>6</sub>	1,34 ± 0,02	IBB/nC <sub>6</sub>	1,66 ± 0,03
Tol/nC <sub>8</sub>	0,54 ± 0,01	IBB/nC <sub>8</sub>	0,87 ± 0,01
Tol/nC <sub>10</sub>	0,18 ± 0,04	IBB/nC <sub>10</sub>	0,47 ± 0,01
Tol/nC <sub>12</sub>	-0,06 ± 0,15		
Tol/nC <sub>14</sub>	-0,21 ± 0,21		
Tol/nC <sub>16</sub>	-0,25 ± 0,36		

**Tabelle B.14.:** Extrapolierte Thermodiffusionskoeffizienten für den Bereich  $c \rightarrow 1$  bei  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ . Die zur Extrapolation verwendeten Daten stammen für Mischungen mit MN (FS) aus [88], MN (ML) sowie Tol aus [20, 113] und Mischungen mit IBB aus [105]. Die Parameter der entsprechenden Extrapolationsfunktionen finden sich in Tab. B.11 und B.12.

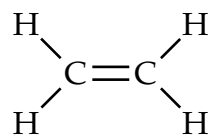
Mischung	$D_T(c = 1)$ $/10^{-11}\text{ m}^2(\text{sK})^{-1}$	Mischung	$D_T(c = 1)$ $/10^{-11}\text{ m}^2(\text{sK})^{-1}$
FB/nC <sub>6</sub>	$1,70 \pm 0,17$	ClB/nC <sub>6</sub>	$1,57 \pm 0,07$
FB/nC <sub>7</sub>	$1,59 \pm 0,05$	ClB/nC <sub>7</sub>	$1,36 \pm 0,05$
FB/nC <sub>8</sub>	$1,38 \pm 0,03$	ClB/nC <sub>8</sub>	$1,20 \pm 0,04$
FB/nC <sub>10</sub>	$1,14 \pm 0,03$	ClB/nC <sub>10</sub>	$0,99 \pm 0,06$
FB/nC <sub>12</sub>	$0,85 \pm 0,04$	ClB/nC <sub>12</sub>	$0,86 \pm 0,01$
FB/nC <sub>14</sub>	$0,99 \pm 0,12$	ClB/nC <sub>14</sub>	$0,73 \pm 0,04$
FB/nC <sub>16</sub>	$0,78 \pm 0,08$	ClB/nC <sub>16</sub>	$0,67 \pm 0,08$
BrB/nC <sub>6</sub>	$1,47 \pm 0,18$	BrN/nC <sub>6</sub>	$1,22 \pm 0,24$
BrB/nC <sub>7</sub>	$1,35 \pm 0,14$	BrN/nC <sub>7</sub>	$0,84 \pm 0,29$
BrB/nC <sub>8</sub>	$1,23 \pm 0,04$	BrN/nC <sub>8</sub>	$0,78 \pm 0,38$
BrB/nC <sub>10</sub>	$1,04 \pm 0,02$	BrN/nC <sub>10</sub>	$0,55 \pm 0,13$
BrB/nC <sub>12</sub>	$0,86 \pm 0,02$	BrN/nC <sub>12</sub>	$0,53 \pm 0,17$
BrB/nC <sub>14</sub>	$0,80 \pm 0,01$	BrN/nC <sub>14</sub>	$0,51 \pm 0,09$
BrB/nC <sub>16</sub>	$0,73 \pm 0,01$	BrN/nC <sub>16</sub>	$0,39 \pm 0,09$
MN/nC <sub>5</sub> (FS)	$0,98 \pm 0,14$	–	
MN/nC <sub>6</sub> (FS)	$0,80 \pm 0,01$	MN/nC <sub>6</sub> (ML)	$1,17 \pm 0,32$
MN/nC <sub>7</sub> (FS)	$0,78 \pm 0,01$	–	
MN/nC <sub>8</sub> (FS)	$0,68 \pm 0,01$	MN/nC <sub>8</sub> (ML)	$0,83 \pm 0,09$
MN/nC <sub>10</sub> (FS)	$0,59 \pm 0,01$	MN/nC <sub>10</sub> (ML)	$0,70 \pm 0,11$
MN/nC <sub>12</sub> (FS)	$0,52 \pm 0,01$	MN/nC <sub>12</sub> (ML)	$0,61 \pm 0,01$
MN/nC <sub>14</sub> (FS)	$0,47 \pm 0,01$	MN/nC <sub>14</sub> (ML)	$0,54 \pm 0,02$
MN/nC <sub>16</sub> (FS)	$0,43 \pm 0,02$	MN/nC <sub>16</sub> (ML)	$0,49 \pm 0,01$
Tol/nC <sub>6</sub>	$1,42 \pm 0,02$	IBB/nC <sub>6</sub>	$1,03 \pm 0,03$
Tol/nC <sub>8</sub>	$1,09 \pm 0,01$	IBB/nC <sub>8</sub>	$0,77 \pm 0,01$
Tol/nC <sub>10</sub>	$0,85 \pm 0,04$	IBB/nC <sub>10</sub>	$0,62 \pm 0,01$
Tol/nC <sub>12</sub>	$0,71 \pm 0,06$		
Tol/nC <sub>14</sub>	$0,61 \pm 0,06$		
Tol/nC <sub>16</sub>	$0,50 \pm 0,10$		

## C. Polymerphysik

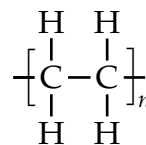
In Kapitel 7 wurden unter anderem auch Polymermischungen betrachtet. Nachfolgend werden hierfür kurz die wichtigsten Begriffe und Definitionen zur Beschreibung von Polymeren eingeführt. Hierbei stützt sich die Beschreibung im Wesentlichen auf die Werke von STROBL [132] und DOI [133].

### Allgemeines

Polymere sind im Allgemeinen Makromoleküle, welche aus einer Anzahl sich wiederholender molekularer Einheiten aufgebaut sind. Diese Einheiten werden *Monomere* genannt und sind über kovalente Bindungen miteinander verbunden [132]. Die Anzahl an Monomeren wird als *Polymerisationsgrad*  $N$  bezeichnet.



Ethylen



Polyethylen-Monomer

**Abbildung C.1.:** Darstellung des Moleküls Ethylen (*links*), welches die Monomereinheit des Polymers Polyethylen (*rechts*) bildet (nach [132]).

Abb. C.1 zeigt als Beispiel das Molekül Ethylen, welches die Wiederholeinheit (Monomer) des Polymers Polyethylen darstellt. Kurze Polymere, die nur aus wenigen Wiederholeinheiten bestehen werden *Oligomere* genannt. Die in dieser Arbeit betrachteten linearen Alkane sind beispielsweise Oligomere von Polyethylen.

### Molmassen

Bei der Herstellung von Polymeren kann meist kein einheitlicher Polymerisationsgrad erreicht werden, weswegen man eine Verteilungsfunktion  $p(M)$  in Form einer relativen Häufigkeit betrachtet.  $M$  bezeichnet hierbei die molare Masse des Polymers. Das Produkt  $p(M)dM$  gibt somit den Anteil der Polymere wieder, deren Molmasse im Bereich  $M + dM$  liegt. Da hierbei eine Verteilungsfunktion vorliegt, muss diese normiert

sein, d.h.:

$$\int p(M)dM = 1. \quad (C.1)$$

Nun lassen sich zwei unterschiedliche Mittelwerte definieren: das Zahlenmittel  $M_n$  und das Gewichtsmittel  $M_w$ , welche sich wie folgt berechnen:

$$M_n = \int p(M)M dM \quad (C.2)$$

$$M_w = \frac{\int p(M)M^2 dM}{\int p(M)M dM} \quad (C.3)$$

Das Verhältnis dieser beiden Größen wird *Polydispersitätsindex (PDI)* genannt:

$$PDI = M_w / M_n \quad (C.4)$$

Ein Wert  $PDI=1$  würde bedeuten, dass die betrachteten Polymere alle den selben Polymerisationsgrad hätten und somit *Monodispersität* vorherrscht.

### Längenskalen einer Polymerkette

Eine Polymerkette kann anhand einer krummlinigen Koordinate  $l$  beschrieben werden, welche von  $l = 0$  bis  $l = l_{ct}$  reicht.  $l_{ct}$  bezeichnet hierbei die *Konturlänge* des Polymers. An jeder Stelle kann ein Einheitsvektor  $e(l)$  definiert werden, welcher die lokale Richtung der Kette wiedergibt. Betrachtet man nun die Korrelation  $K_{or}$  zwischen zwei Punkten auf der Kette:

$$K_{or}(\Delta l) = \langle e(l)e(l + \Delta l) \rangle, \quad (C.5)$$

so lässt sich hiermit ein Maß für die Flexibilität der Kette geben. Ist die Kette entsprechend flexibel, dann nimmt diese Korrelation mit steigender Kettenlänge ab bis letztlich  $K_{or}(\Delta l \rightarrow \infty) \rightarrow 0$ . Die integrale Breite von  $K_{or}(\Delta l)$  wird als *Persistenzlänge*  $l_p$  bezeichnet.

Betrachtet man nun eine Polymerkette bestehend aus geraden Teilstücken einheitlicher Länge, dargestellt durch den Vektor  $a_l$ , so ergibt sich für die Kette ein End-zu-End Vektor  $R$  gemäß:

$$R = \sum_{l=1}^{N_s} a_l, \quad (C.6)$$

wobei  $N_s$  die Gesamtzahl aller  $a_l$  beschreibt. Je nach Kettenkonformation liegt ein anderer Wert für  $R$  vor. Nach [132] lässt sich das quadratische Mittel ausdrücken als:

$$\langle R^2 \rangle = N_s \langle |a_l|^2 \rangle. \quad (C.7)$$

---

Zur weiteren Beschreibung wird eine mittlere Segmentlänge  $a_s = \langle |a_l|^2 \rangle^{1/2}$ , sowie die maximale Länge der gestreckten Kette  $R_{\max}$  eingeführt:

$$R_{\max} = N_s a_s. \quad (\text{C.8})$$

Ein Vergleich von Gl. (C.7) mit (C.8) führt zu:

$$a_s = \frac{\langle R^2 \rangle}{R_{\max}} \equiv a_K. \quad (\text{C.9})$$

$a_K$  wird als *Kuhnlänge* bezeichnet, bzw. die korrespondierenden Segmente werden als *Kuhnsegment* zusammengefasst. Dies stellt ebenfalls ein gängiges Maß für die Kettensteifheit dar, da im Falle einer komplett steifen Kette  $\langle R^2 \rangle = R_{\max}^2$  und somit  $a_K = 1$  wäre. Zwischen Kuhnlänge und Persistenzlänge besteht nach Definition der Zusammenhang [134]:

$$a_K = 2l_p. \quad (\text{C.10})$$

Neben dem Kuhnsegment, lässt sich auch noch eine weitere Größe zur Angabe der Kettensteifheit angeben: das charakteristische Verhältnis  $C_\infty$ , welches nach FLORY wie folgt definiert ist [135]:

$$C_\infty = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\langle R^2 \rangle}{N l_b^2}, \quad (\text{C.11})$$

mit  $l_b$  Bindungslänge der Monomere. Das Produkt  $C_\infty M_m$  kann als Masse des Kuhnsegments angenommen werden [29]. Hierbei bezeichnet  $M_m$  die molare Masse des Monomers.





# D. Thermische Expansionskoeffizienten

## D.1. Berechnung

Der thermische Expansionskoeffizient  $\gamma$  beschreibt die Volumenänderung bei einer Änderung der Temperatur gemäß [136]:

$$\gamma = \frac{1}{V} \left( \frac{dV}{dT} \right)_p \quad (\text{D.1})$$

Wobei  $V$  das Volumen und  $(dV/dT)_p$  die Ableitung des Volumens nach der Temperatur  $T$  bei konstantem Druck  $p$  bezeichnet. Dies kann mit Hilfe der Dichte  $\rho = m/V$  und der Masse  $m$  umgeschrieben werden gemäß:

$$\gamma = \rho \left( \frac{d\rho}{dT} \right)_p = -\rho^{-1} \left( \frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p = -\rho^{-1} \left( \frac{\partial \rho}{\partial n} \right)_p \left( \frac{\partial n}{\partial T} \right)_p \quad (\text{D.2})$$

Somit kann der thermische Expansionskoeffizient durch die Dichte, bzw. deren Ableitung und den optischen Kontrastfaktor  $(\partial n / \partial T)_{p,c}$  berechnet werden. Letztere wurden bereits in Abschnitt 3.2.1 besprochen und die nötigen Parameter hierzu sind tabellarisch in Abschnitt E.2 des Anhangs aufgeführt. Zur Berechnung von  $\gamma$  wird nun noch die Dichte benötigt. Um diese aus vorhandenen Daten berechnen zu können, bietet sich die *Lorentz-Lorenz-Gleichung* (LL) oder auch die abgewandelte Variante nach *Looyenga* (LO) an. Diese verknüpfen den Brechungsindex einer Substanz mit unterschiedlichen Größen, darunter auch ihrer Dichte. Die beiden Gleichungen lauten [137, 138]:

$$(\text{LL}) \quad \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \rho \frac{4\pi N_A \alpha}{3M} \quad (\text{D.3})$$

$$(\text{LO}) \quad n^{2/3} - 1 = \rho \frac{4\pi N_A \alpha}{3M} \quad (\text{D.4})$$

wobei  $n$  den Brechungsindex,  $N_A$  die Avogadro-Konstante,  $M$  die molare Masse und  $\alpha$  die molekulare Polarisierbarkeit bezeichnet.

Anhand der Gleichungen (D.3) und (D.4) findet sich ein Ausdruck für die Dichte und somit auch für die Ableitungen in Gl. (D.2), welche wie folgt lauten:

$$\left(\frac{\partial \rho_{\text{LL}}}{\partial n}\right)_{\text{p}} = \frac{3M}{2\pi\alpha N_{\text{A}}} \frac{3n}{(n^2 + 2)^2} \quad (\text{D.5})$$

$$\left(\frac{\partial \rho_{\text{LO}}}{\partial n}\right)_{\text{p}} = \frac{M}{2\pi\alpha N_{\text{A}}} n^{-1/3} \quad (\text{D.6})$$

Hierbei bezeichnet  $\rho_{\text{LL}}$  und  $\rho_{\text{LO}}$  jeweils die Dichte, wie man sie anhand der Lorenz-Lorentz-Gleichung bzw. der Looyenga-Gleichung erhält. Setzt man nun die jeweilige Dichte und deren Ableitung in Gl. (D.2) ein, so ergibt sich für  $\gamma$ :

$$\gamma_{\text{LL}} = -\frac{6n}{(n^2 - 1)(n^2 + 2)} \left(\frac{\partial n}{\partial T}\right)_{\text{p,c}} \quad (\text{D.7})$$

$$\gamma_{\text{LO}} = -\frac{2}{3(n - n^{1/3})} \left(\frac{\partial n}{\partial T}\right)_{\text{p,c}} \quad (\text{D.8})$$

Um zu entscheiden mit welcher der beiden aufgezeigten Möglichkeiten anschließend die Werte für  $\gamma$  berechnet werden, wird zunächst ein Vergleich mit Literaturdaten vorgenommen. Hierzu bieten sich die Alkane (Reinstoffe) an, da hierfür auch Literaturdaten [40] vorliegen. Abb. D.1 zeigt die berechneten thermischen Expansionskoeffizienten  $\gamma_{\text{berechnet}}$  gegen die Daten aus der Literatur  $\gamma_{\text{Literatur}}$  aufgetragen. Im Optimalfall würde man bei dieser Auftragung eine Winkelhalbierende erwarten, was durch die graue Linie dargestellt wird. Man erkennt, dass beide Möglichkeiten zur Berechnung von  $\gamma$  die Literaturwerte im Wesentlichen reproduzieren. Jedoch zeigt die Methode anhand der Looyenga-Gleichung eine geringere Abweichung und wurde daher zur weiteren Bestimmung der thermischen Expansionskoeffizienten verwendet. Abb. D.2 zeigt die erhaltenen Werte für  $\gamma$  der unterschiedlichen Halogenbenzol/Alkan- und Bromnaphthalin/Alkan-Mischungen.

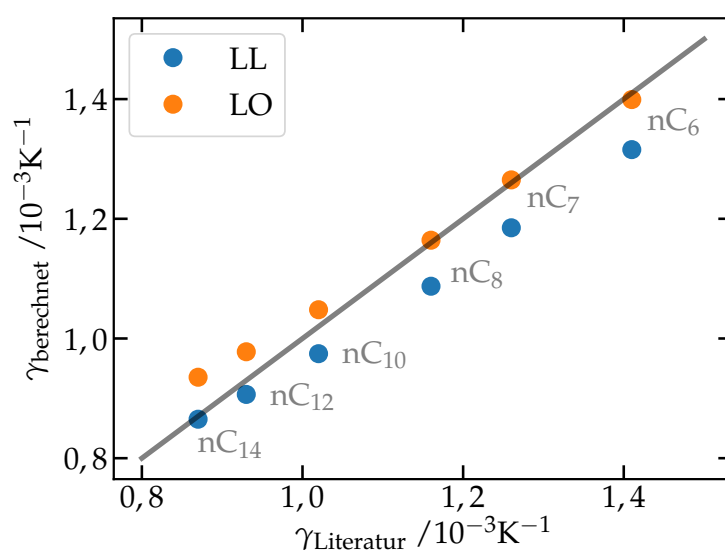
In Abschnitt D.2 finden sich alle berechneten Werte tabellarisch aufgeführt. Hierbei wurde der Fehler  $s = s_{\gamma_{\text{LO}}}$  wie folgt berechnet.

$$s_{\gamma_{\text{LO}}} = \gamma_{\text{LO}} \left\{ \left( \frac{\frac{1}{3}n^{-2/3} - 1}{n - n^{1/3}} s_n \right)^2 + \left( \frac{s_{(\partial n / \partial T)_{\text{p,c}}}}{(\partial n / \partial T)_{\text{p,c}}} \right)^2 \right\}^{1/2} \quad (\text{D.9})$$

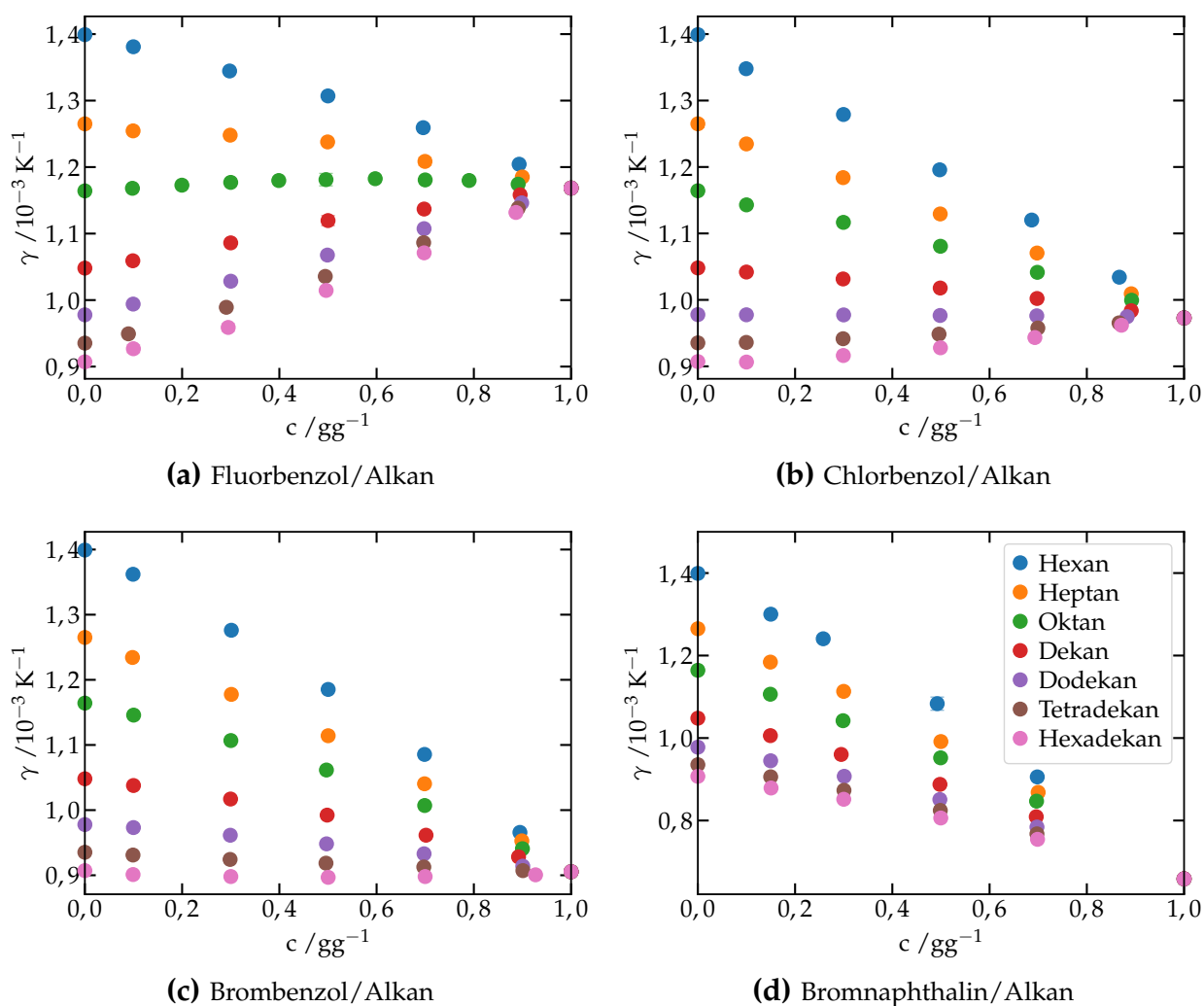
$$s_{\gamma_{\text{LL}}} = \gamma_{\text{LL}} \left\{ \left( \frac{3n^3 + n + (2/n)}{(1 - n^2)(n^2 + 2)} s_n \right)^2 + \left( \frac{s_{(\partial n / \partial T)_{\text{p,c}}}}{(\partial n / \partial T)_{\text{p,c}}} \right)^2 \right\}^{1/2} \quad (\text{D.10})$$

$$(\text{D.11})$$

Der Fehler  $s_{\gamma_{\text{LL}}}$  der Berechnung des thermischen Expansionskoeffizienten entsprechend der Lorenz-Lorentz-Gleichung wurde für den Vergleich mit den Literaturdaten (Abb. D.1) benötigt.



**Abbildung D.1.:** Vergleich der anhand von Gl. (D.7) bzw. (D.8) berechneten thermischen Expansionskoeffizienten  $\gamma_{\text{berechnet}}$  mit entsprechenden Literaturwerten  $\gamma_{\text{Literatur}}$  [40]. Diese umfassen unterschiedliche Alkane (Reinsubstanzen), welche jeweils in der Form  $\text{nC}_i$  (z.B.  $\text{nC}_6$  für Hexan) gekennzeichnet wurden. Die graue Linie stellt die Winkelhalbierende und somit den Fall perfekter Übereinstimmung zwischen Literatur und berechneten Werten dar. Es wurden Fehlerbalken eingezeichnet, jedoch unterschreiten diese die Symbolgröße.  $T = 25^\circ\text{C}$ .



**Abbildung D.2.:** Thermische Expansionskoeffizienten  $\gamma$  der Mischungssysteme Fluorbenzol/Alkan (a), Chlorbenzol/Alkan (b), Brombenzol/Alkan (c) sowie Bromnaphthalin/Alkan (d) bei  $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Die eingezeichneten Fehler unterschreiten in dieser Darstellung die Symbolgröße und können den Tabellen unter Abschnitt D.2 entnommen werden. Die Farben bezeichnen jeweils das Lösungsmittel und sind in der Legende in (d) aufgeführt.

## D.2. Tabellen

Fluorbenzol/Hexan

$c$ /g g <sup>-1</sup>	$\gamma$ /10 <sup>-3</sup> K <sup>-1</sup>
0,0000	1,3992 ± 0,0027
0,0997	1,3810 ± 0,0011
0,2977	1,3445 ± 0,0026
0,4999	1,3070 ± 0,0010
0,6958	1,2593 ± 0,0006
0,8931	1,2043 ± 0,0004
1,0000	1,1684 ± 0,0004

Fluorbenzol/Heptan

$c$ /g g <sup>-1</sup>	$\gamma$ /10 <sup>-3</sup> K <sup>-1</sup>
0,0000	1,2650 ± 0,0057
0,0992	1,2545 ± 0,0016
0,2988	1,2480 ± 0,0005
0,4992	1,2378 ± 0,0004
0,6995	1,2086 ± 0,0056
0,8996	1,1851 ± 0,0007
1,0000	1,1684 ± 0,0002

Fluorbenzol/Oktan

$c$ /g g <sup>-1</sup>	$\gamma$ /10 <sup>-3</sup> K <sup>-1</sup>
0,0000	1,1642 ± 0,0004
0,0978	1,1681 ± 0,0006
0,1995	1,1728 ± 0,0006
0,2999	1,1770 ± 0,0004
0,3988	1,1798 ± 0,0004
0,4959	1,1811 ± 0,0093
0,5972	1,1825 ± 0,0006
0,6999	1,1807 ± 0,0004
0,7902	1,1799 ± 0,0004
0,8911	1,1743 ± 0,0005
1,0000	1,1684 ± 0,0002

Fluorbenzol/Dekan

$c$ /g g <sup>-1</sup>	$\gamma$ /10 <sup>-3</sup> K <sup>-1</sup>
0,0000	1,0481 ± 0,0003
0,0986	1,0591 ± 0,0009
0,2999	1,0860 ± 0,0006
0,5001	1,1196 ± 0,0076
0,6977	1,1369 ± 0,0011
0,8952	1,1583 ± 0,0003
1,0000	1,1684 ± 0,0002

Fluorbenzol/Dodekan

$c$ /g g <sup>-1</sup>	$\gamma$ /10 <sup>-3</sup> K <sup>-1</sup>
0,0000	0,9778 ± 0,0040
0,0993	0,9940 ± 0,0003
0,3001	1,0284 ± 0,0004
0,4988	1,0677 ± 0,0008
0,6976	1,1074 ± 0,0005
0,8984	1,1462 ± 0,0003
1,0000	1,1684 ± 0,0002

Fluorbenzol/Tetradekan

$c$ /g g <sup>-1</sup>	$\gamma$ /10 <sup>-3</sup> K <sup>-1</sup>
0,0000	0,9353 ± 0,0002
0,0896	0,9493 ± 0,0004
0,2909	0,9892 ± 0,0004
0,4944	1,0356 ± 0,0005
0,6968	1,0864 ± 0,0005
0,8913	1,1383 ± 0,0004
1,0000	1,1684 ± 0,0002

**Fluorbenzol/Hexadekan**

$c$ /g g <sup>-1</sup>	$\gamma$ /10 <sup>-3</sup> K <sup>-1</sup>
0,0000	0,9071 ± 0,0007
0,0998	0,9268 ± 0,0058
0,2948	0,9588 ± 0,0057
0,4961	1,0145 ± 0,0004
0,6978	1,0710 ± 0,0013
0,8865	1,1318 ± 0,0005
1,0000	1,1684 ± 0,0002

**Chlorbenzol/Hexan**

$c$ /g g <sup>-1</sup>	$\gamma$ /10 <sup>-3</sup> K <sup>-1</sup>
0,0000	1,3992 ± 0,0027
0,0993	1,3479 ± 0,0017
0,2995	1,2790 ± 0,0009
0,4974	1,1957 ± 0,0008
0,6867	1,1202 ± 0,0032
0,8669	1,0341 ± 0,0004
1,0000	0,9728 ± 0,0003

**Chlorbenzol/Heptan**

$c$ /g g <sup>-1</sup>	$\gamma$ /10 <sup>-3</sup> K <sup>-1</sup>
0,0000	1,2650 ± 0,0057
0,0999	1,2347 ± 0,0004
0,2987	1,1840 ± 0,0006
0,4985	1,1293 ± 0,0006
0,6976	1,0705 ± 0,0006
0,8914	1,0092 ± 0,0003
1,0000	0,9728 ± 0,0003

**Chlorbenzol/Oktan**

$c$ /g g <sup>-1</sup>	$\gamma$ /10 <sup>-3</sup> K <sup>-1</sup>
0,0000	1,1642 ± 0,0004
0,1000	1,1430 ± 0,0019
0,2994	1,1166 ± 0,0004
0,4990	1,0807 ± 0,0006
0,6982	1,0415 ± 0,0007
0,8921	0,9995 ± 0,0003
1,0000	0,9728 ± 0,0003

**Chlorbenzol/Dekan**

$c$ /g g <sup>-1</sup>	$\gamma$ /10 <sup>-3</sup> K <sup>-1</sup>
0,0000	1,0481 ± 0,0003
0,0999	1,0419 ± 0,0006
0,2987	1,0315 ± 0,0008
0,4985	1,0178 ± 0,0009
0,6976	1,0021 ± 0,0006
0,8914	0,9837 ± 0,0005
1,0000	0,9728 ± 0,0003

**Chlorbenzol/Dodekan**

$c$ /g g <sup>-1</sup>	$\gamma$ /10 <sup>-3</sup> K <sup>-1</sup>
0,0000	0,9778 ± 0,0040
0,0999	0,9776 ± 0,0004
0,2998	0,9774 ± 0,0007
0,4983	0,9765 ± 0,0009
0,6971	0,9760 ± 0,0008
0,8829	0,9747 ± 0,0006
1,0000	0,9728 ± 0,0003

**Chlorbenzol/Tetradekan**

$c$ /g g <sup>-1</sup>	$\gamma$ /10 <sup>-3</sup> K <sup>-1</sup>
0,0000	0,9353 ± 0,0002
0,0996	0,9360 ± 0,0003
0,2987	0,9415 ± 0,0008
0,4960	0,9484 ± 0,0007
0,6993	0,9576 ± 0,0010
0,8663	0,9654 ± 0,0005
1,0000	0,9728 ± 0,0003

**Chlorbenzol/Hexadekan**

$c$ /g g <sup>-1</sup>	$\gamma$ /10 <sup>-3</sup> K <sup>-1</sup>
0,0000	0,9071 ± 0,0007
0,1000	0,9064 ± 0,0004
0,2992	0,9163 ± 0,0013
0,4990	0,9279 ± 0,0014
0,6932	0,9433 ± 0,0010
0,8712	0,9618 ± 0,0005
1,0000	0,9728 ± 0,0003

**Brombenzol/Hexan**

$c$ /g g <sup>-1</sup>	$\gamma$ /10 <sup>-3</sup> K <sup>-1</sup>
0,0000	1,3992 ± 0,0027
0,0991	1,3620 ± 0,0022
0,3012	1,2761 ± 0,0012
0,5004	1,1853 ± 0,0008
0,6986	1,0855 ± 0,0014
0,8947	0,9658 ± 0,0005
1,0000	0,9054 ± 0,0008

**Brombenzol/Heptan**

$c$ /g g <sup>-1</sup>	$\gamma$ /10 <sup>-3</sup> K <sup>-1</sup>
0,0000	1,2650 ± 0,0057
0,0980	1,2343 ± 0,0005
0,3012	1,1777 ± 0,0005
0,5004	1,1142 ± 0,0006
0,6986	1,0404 ± 0,0004
0,8987	0,9528 ± 0,0005
1,0000	0,9054 ± 0,0008

**Brombenzol/Oktan**

$c$ /g g <sup>-1</sup>	$\gamma$ /10 <sup>-3</sup> K <sup>-1</sup>
0,0000	1,1642 ± 0,0004
0,1003	1,1458 ± 0,0005
0,3003	1,1068 ± 0,0004
0,4968	1,0615 ± 0,0004
0,6989	1,0071 ± 0,0007
0,8999	0,9408 ± 0,0003
1,0000	0,9054 ± 0,0008

**Brombenzol/Dekan**

$c$ /g g <sup>-1</sup>	$\gamma$ /10 <sup>-3</sup> K <sup>-1</sup>
0,0000	1,0481 ± 0,0003
0,1000	1,0378 ± 0,0009
0,2996	1,0170 ± 0,0008
0,4983	0,9923 ± 0,0006
0,7016	0,9615 ± 0,0005
0,8919	0,9283 ± 0,0007
1,0000	0,9054 ± 0,0008

**Brombenzol/Dodekan**

$\frac{c}{\text{g g}^{-1}}$	$\frac{\gamma}{10^{-3} \text{ K}^{-1}}$
0,0000	$0,9778 \pm 0,0040$
0,0999	$0,9732 \pm 0,0006$
0,2991	$0,9614 \pm 0,0007$
0,4970	$0,9482 \pm 0,0009$
0,6976	$0,9330 \pm 0,0009$
0,9006	$0,9140 \pm 0,0005$
1,0000	$0,9054 \pm 0,0008$

**Brombenzol/Tetradekan**

$\frac{c}{\text{g g}^{-1}}$	$\frac{\gamma}{10^{-3} \text{ K}^{-1}}$
0,0000	$0,9353 \pm 0,0002$
0,0990	$0,9311 \pm 0,0005$
0,2987	$0,9243 \pm 0,0004$
0,4959	$0,9185 \pm 0,0008$
0,6971	$0,9127 \pm 0,0009$
0,9009	$0,9071 \pm 0,0010$
1,0000	$0,9054 \pm 0,0008$

**Brombenzol/Hexadekan**

$\frac{c}{\text{g g}^{-1}}$	$\frac{\gamma}{10^{-3} \text{ K}^{-1}}$
0,0000	$0,9071 \pm 0,0007$
0,0991	$0,9011 \pm 0,0008$
0,3002	$0,8980 \pm 0,0007$
0,5004	$0,8968 \pm 0,0006$
0,6998	$0,8980 \pm 0,0006$
0,9269	$0,9007 \pm 0,0003$
1,0000	$0,9054 \pm 0,0008$

**Bromnaphthalin/Hexan**

$\frac{c}{\text{g g}^{-1}}$	$\frac{\gamma}{10^{-3} \text{ K}^{-1}}$
0,0000	$1,3992 \pm 0,0027$
0,1500	$1,3003 \pm 0,0014$
0,2579	$1,2407 \pm 0,0069$
0,4923	$1,0834 \pm 0,0159$
0,6981	$0,9058 \pm 0,0024$
1,0000	$0,6586 \pm 0,0001$

**Bromnaphthalin/Heptan**

$\frac{c}{\text{g g}^{-1}}$	$\frac{\gamma}{10^{-3} \text{ K}^{-1}}$
0,0000	$1,2650 \pm 0,0057$
0,1492	$1,1841 \pm 0,0016$
0,2999	$1,1131 \pm 0,0038$
0,4998	$0,9915 \pm 0,0020$
0,6999	$0,8683 \pm 0,0014$
1,0000	$0,6586 \pm 0,0001$

**Bromnaphthalin/Oktan**

$\frac{c}{\text{g g}^{-1}}$	$\frac{\gamma}{10^{-3} \text{ K}^{-1}}$
0,0000	$1,1642 \pm 0,0004$
0,1491	$1,1062 \pm 0,0003$
0,2986	$1,0420 \pm 0,0005$
0,4993	$0,9520 \pm 0,0036$
0,6966	$0,8470 \pm 0,0029$
1,0000	$0,6586 \pm 0,0001$



**Bromnaphthalin/Dekan**

$c$ /g g <sup>-1</sup>	$\gamma$ /10 <sup>-3</sup> K <sup>-1</sup>
0,0000	1,0481 ± 0,0003
0,1492	1,0058 ± 0,0006
0,2948	0,9602 ± 0,0006
0,4979	0,8876 ± 0,0018
0,6960	0,8091 ± 0,0006
1,0000	0,6586 ± 0,0001

**Bromnaphthalin/Dodekan**

$c$ /g g <sup>-1</sup>	$\gamma$ /10 <sup>-3</sup> K <sup>-1</sup>
0,0000	0,9778 ± 0,0040
0,1498	0,9449 ± 0,0005
0,3011	0,9072 ± 0,0005
0,4977	0,8510 ± 0,0006
0,6974	0,7842 ± 0,0006
1,0000	0,6586 ± 0,0001

**Bromnaphthalin/Tetradekan**

$c$ /g g <sup>-1</sup>	$\gamma$ /10 <sup>-3</sup> K <sup>-1</sup>
0,0000	0,9353 ± 0,0002
0,1498	0,9060 ± 0,0003
0,3005	0,8733 ± 0,0004
0,4986	0,8245 ± 0,0004
0,6974	0,7676 ± 0,0003
1,0000	0,6586 ± 0,0001

**Bromnaphthalin/Hexadekan**

$c$ /g g <sup>-1</sup>	$\gamma$ /10 <sup>-3</sup> K <sup>-1</sup>
0,0000	0,9071 ± 0,0007
0,1506	0,8788 ± 0,0002
0,3001	0,8515 ± 0,0004
0,4996	0,8061 ± 0,0003
0,6986	0,7544 ± 0,0003
1,0000	0,6586 ± 0,0001



## E. Messdaten

Nachfolgend werden die im Rahmen dieser Arbeit experimentell bestimmten Daten tabellarisch aufgeführt. Alle Fehlerangaben wurden gemäß Abschnitt A des Anhangs berechnet.

### E.1. Brechungsindizes

Die Brechungsindizes wurden mit Hilfe eines kommerziellen Refraktometers (vgl. Abschnitt 3.2.2) bei den Wellenlängen 437,00 nm, 487,70 nm, 532,30 nm, 589,30 nm, 632,60 nm und 684,40 nm gemessen. Zusätzlich wurde mit einem baugleichen Gerät bei  $\lambda = 404,90$  nm der Brechungsindex bestimmt. Dieser Wert fehlt bei einigen Messungen, da diese Wellenlänge für die Experimente nicht nötig war und teilweise nicht genügend Probenvolumen zur Verfügung stand. Im Falle von Bromnaphthalin (Reinsubstanz) wurde dieser Wert gemessen, jedoch lag hier der Brechungsindex ( $n > 1,7$ ) außerhalb des messbaren Bereichs des Refraktometers. Alle Messungen wurden auf Grund der gerätespezifischen Kalibration bei  $T = 20^\circ\text{C}$  durchgeführt. Es wurde jeweils zehn mal der Brechungsindex (pro Wellenlänge) gemessen und anschließend der Mittelwert verwendet. Die Streuung der Daten liegt hierbei weit unterhalb der Fehlerangabe des Herstellers, weshalb dieser als Fehler für jeden Wert verwendet wird:  $s_n = \pm 4 \times 10^{-5}$ .

Fluorbenzol/Hexan

$c/\text{g g}^{-1}$	$\lambda/\text{nm}$						
	404,90	437,00	487,70	532,30	589,30	632,60	684,40
0,0000	1,38656	1,38361	1,38007	1,37777	1,37558	1,37423	1,37308
0,0997	1,39291	1,38973	1,38603	1,38359	1,38118	1,37971	1,37845
0,2977	1,40825	1,40441	1,40015	1,39729	1,39439	1,39270	1,39125
0,4999	1,42686	1,42217	1,41696	1,41355	1,41023	1,40830	1,40662
0,6958	1,44897	1,44330	1,43735	1,43341	1,42932	1,42712	1,42518
0,8931	1,47467	1,47031	1,46075	1,45609	1,45141	1,44881	1,44653
1,0000	–	1,48492	1,47655	1,47123	1,46633	1,46349	1,46099

**Fluorbenzol/Heptan**

$c/\text{g g}^{-1}$	$\lambda/\text{nm}$						
	404,90	437,00	487,70	532,30	589,30	632,60	684,40
0,0000	1,39969	1,39664	1,39300	1,39061	1,38833	1,38692	1,38572
0,0992	1,40539	1,40209	1,39825	1,39570	1,39318	1,39168	1,39039
0,2988	1,41867	1,41478	1,41037	1,40743	1,40443	1,40272	1,40125
0,4992	1,43483	1,43004	1,42482	1,42134	1,41786	1,41593	1,41427
0,6995	1,45449	1,44882	1,44265	1,43863	1,43458	1,43232	1,43031
0,8996	1,47789	1,47115	1,46364	1,45881	1,45418	1,45161	1,44932
1,0000	–	1,48492	1,47655	1,47123	1,46633	1,46349	1,46099

**Fluorbenzol/Oktan**

$c/\text{g g}^{-1}$	$\lambda/\text{nm}$						
	404,90	437,00	487,70	532,30	589,30	632,60	684,40
0,0000	1,40990	1,40680	1,40305	1,40059	1,39824	1,39681	1,39557
0,0978	1,41495	1,41157	1,40766	1,40506	1,40246	1,40092	1,39961
0,1995	1,42065	1,41690	1,41250	1,40969	1,40690	1,40533	1,40387
0,2999	1,42681	1,42281	1,41818	1,41515	1,41214	1,41040	1,40890
0,3988	1,43371	1,42915	1,42407	1,42082	1,41756	1,41577	1,41410
0,4959	1,44103	1,43620	1,43097	1,42754	1,42399	1,42198	1,42022
0,5972	1,44933	1,44409	1,43810	1,43429	1,43058	1,42851	1,42660
0,6999	1,45867	1,45293	1,44666	1,44260	1,43855	1,43625	1,43423
0,7902	1,46780	1,46152	1,45443	1,44995	1,44572	1,44339	1,44119
0,8911	1,47894	1,47219	1,46472	1,45994	1,45530	1,45269	1,45038
1,0000	–	1,48492	1,47655	1,47123	1,46633	1,46349	1,46099

**Fluorbenzol/Dekan**

$c/\text{g g}^{-1}$	$\lambda/\text{nm}$						
	404,90	437,00	487,70	532,30	589,30	632,60	684,40
0,0000	1,42456	1,42134	1,41744	1,41486	1,41243	1,41095	1,40967
0,0986	1,42868	1,42513	1,42107	1,41838	1,41568	1,41409	1,41271
0,2999	1,43846	1,43419	1,42954	1,42646	1,42329	1,42151	1,41997
0,5001	1,45028	1,44530	1,43986	1,43632	1,43270	1,43066	1,42887
0,6977	1,46430	1,45859	1,45219	1,44805	1,44395	1,44165	1,43959
0,8952	1,48219	1,47540	1,46799	1,46322	1,45841	1,45577	1,45343
1,0000	–	1,48492	1,47655	1,47123	1,46633	1,46349	1,46099

**Fluorbenzol/Dodekan**

$c/\text{g g}^{-1}$	$\lambda/\text{nm}$						
	404,90	437,00	487,70	532,30	589,30	632,60	684,40
0,0000	1,43477	1,43144	1,42743	1,42479	1,42228	1,42076	1,41945
0,0993	1,43820	1,43460	1,43036	1,42758	1,42484	1,42322	1,42182
0,3001	1,44634	1,44216	1,43734	1,43417	1,43095	1,42915	1,42756
0,4988	1,45630	1,45126	1,44564	1,44201	1,43839	1,43634	1,43453
0,6976	1,46836	1,46251	1,45600	1,45180	1,44771	1,44537	1,44331
0,8984	1,48286	1,47607	1,46861	1,46382	1,45912	1,45646	1,45411
1,0000	–	1,48492	1,47655	1,47123	1,46633	1,46349	1,46099

**Fluorbenzol/Tetradekan**

$c/\text{g g}^{-1}$	$\lambda/\text{nm}$						
	404,90	437,00	487,70	532,30	589,30	632,60	684,40
0,0000	1,44226	1,43888	1,43478	1,43209	1,42954	1,42799	1,42665
0,0896	1,44485	1,44121	1,43698	1,43419	1,43138	1,42975	1,42832
0,2909	1,45187	1,44754	1,44271	1,43954	1,43631	1,43445	1,43283
0,4944	1,46066	1,45559	1,45014	1,44657	1,44281	1,44071	1,43886
0,6968	1,47136	1,46549	1,45904	1,45489	1,45068	1,44832	1,44623
0,8913	1,48406	1,47723	1,46970	1,46489	1,46021	1,45754	1,45518
1,0000	–	1,48492	1,47655	1,47123	1,46633	1,46349	1,46099

**Fluorbenzol/Hexadekan**

$c/\text{g g}^{-1}$	$\lambda/\text{nm}$						
	404,90	437,00	487,70	532,30	589,30	632,60	684,40
0,0000	1,44800	1,44458	1,44042	1,43769	1,43509	1,43352	1,43217
0,0998	1,45052	1,44677	1,44248	1,43965	1,43678	1,43510	1,43365
0,2948	1,45642	1,45204	1,44717	1,44396	1,44070	1,43880	1,43715
0,4961	1,46404	1,45900	1,45336	1,44970	1,44597	1,44385	1,44201
0,6978	1,47360	1,46773	1,46130	1,45714	1,45289	1,45049	1,44838
0,8865	1,48495	1,47807	1,47059	1,46581	1,46107	1,45838	1,45602
1,0000	–	1,48492	1,47655	1,47123	1,46633	1,46349	1,46099

**Chlorbenzol/Hexan**

$c/\text{g g}^{-1}$	$\lambda/\text{nm}$						
	404,90	437,00	487,70	532,30	589,30	632,60	684,40
0,0000	1,38656	1,38361	1,38007	1,37777	1,37558	1,37423	1,37308
0,0993	1,39722	1,39396	1,39018	1,38768	1,38519	1,38371	1,38243
0,2995	1,42202	1,41766	1,41297	1,40990	1,40689	1,40514	1,40364
0,4974	1,45079	1,44579	1,44002	1,43630	1,43266	1,43059	1,42878
0,6867	1,48524	1,47857	1,47131	1,46677	1,46243	1,45997	1,45785
0,8669	1,53441	1,52280	1,51391	1,50829	1,50289	1,49990	1,49726
1,0000	1,55633	1,54723	1,53706	1,53077	1,52499	1,52171	1,51863

**Chlorbenzol/Heptan**

$c/\text{g g}^{-1}$	$\lambda/\text{nm}$						
	404,90	437,00	487,70	532,30	589,30	632,60	684,40
0,0000	1,39969	1,39664	1,39300	1,39061	1,38833	1,38692	1,38572
0,0999	1,40964	1,40628	1,40231	1,39971	1,39715	1,39563	1,39432
0,2987	1,43225	1,42808	1,42328	1,42014	1,41705	1,41527	1,41371
0,4985	1,45964	1,45417	1,44825	1,44443	1,44077	1,43863	1,43678
0,6976	1,49219	1,48562	1,47844	1,47385	1,46939	1,46686	1,46463
0,8914	1,49663	1,49006	1,48274	1,47808	1,47362	1,47106	1,46880
1,0000	1,55633	1,54723	1,53706	1,53077	1,52499	1,52171	1,51863

**Chlorbenzol/Oktan**

$c/\text{g g}^{-1}$	$\lambda/\text{nm}$						
	404,90	437,00	487,70	532,30	589,30	632,60	684,40
0,0000	1,40990	1,40680	1,40305	1,40059	1,39824	1,39681	1,39557
0,1000	1,41992	1,41621	1,41212	1,40948	1,40680	1,40530	1,40391
0,2994	1,44066	1,43638	1,43143	1,42822	1,42508	1,42324	1,42165
0,4990	1,46609	1,46079	1,45482	1,45096	1,44722	1,44505	1,44314
0,6982	1,49663	1,49006	1,48274	1,47808	1,47362	1,47106	1,46880
0,8921	1,53285	1,52471	1,51574	1,51017	1,50482	1,50184	1,49908
1,0000	1,55633	1,54723	1,53706	1,53077	1,52499	1,52171	1,51863

**Chlorbenzol/Dekan**

$c/\text{g g}^{-1}$	$\lambda/\text{nm}$						
	404,90	437,00	487,70	532,30	589,30	632,60	684,40
0,0000	1,42456	1,42134	1,41744	1,41486	1,41243	1,41095	1,40967
0,0999	1,43328	1,42957	1,42535	1,42263	1,41986	1,41831	1,41682
0,2987	1,45280	1,44825	1,44302	1,43969	1,43647	1,43466	1,43295
0,4985	1,47562	1,47011	1,46383	1,45988	1,45606	1,45392	1,45192
0,6976	1,50298	1,49639	1,48884	1,48412	1,47960	1,47706	1,47471
0,8914	1,53655	1,52839	1,51930	1,51367	1,50829	1,50528	1,50244
1,0000	1,55633	1,54723	1,53706	1,53077	1,52499	1,52171	1,51863

**Chlorbenzol/Dodekan**

$c/\text{g g}^{-1}$	$\lambda/\text{nm}$						
	404,90	437,00	487,70	532,30	589,30	632,60	684,40
0,0000	1,43477	1,43144	1,42743	1,42479	1,42228	1,42076	1,41945
0,0999	1,44293	1,43911	1,43471	1,43188	1,42907	1,42749	1,42599
0,2998	1,46098	1,45627	1,45099	1,44762	1,44431	1,44246	1,44072
0,4983	1,48214	1,47655	1,47022	1,46625	1,46234	1,46016	1,45811
0,6971	1,50741	1,50059	1,49299	1,48824	1,48369	1,48111	1,47873
0,8829	1,53559	1,52746	1,51841	1,51280	1,50749	1,50453	1,50174
1,0000	1,55633	1,54723	1,53706	1,53077	1,52499	1,52171	1,51863

**Chlorbenzol/Tetradekan**

$c/\text{g g}^{-1}$	$\lambda/\text{nm}$						
	404,90	437,00	487,70	532,30	589,30	632,60	684,40
0,0000	1,44226	1,43888	1,43478	1,43209	1,42954	1,42799	1,42665
0,0996	1,44993	1,44607	1,44156	1,43867	1,43582	1,43422	1,43269
0,2987	1,46690	1,46217	1,45677	1,45336	1,45002	1,44812	1,44635
0,4960	1,48664	1,48094	1,47452	1,47049	1,46657	1,46436	1,46232
0,6993	1,51090	1,50402	1,49630	1,49149	1,48691	1,48432	1,48192
0,8663	1,53438	1,52642	1,51752	1,51201	1,50672	1,50380	1,50103
1,0000	1,55633	1,54723	1,53706	1,53077	1,52499	1,52171	1,51863

**Chlorbenzol/Hexadekan**

$c/\text{g g}^{-1}$	$\lambda/\text{nm}$						
	404,90	437,00	487,70	532,30	589,30	632,60	684,40
0,0000	1,44800	1,44458	1,44042	1,43769	1,43509	1,43352	1,43217
0,1000	1,45541	1,45143	1,44688	1,44398	1,44107	1,43942	1,43788
0,2992	1,47155	1,46678	1,46128	1,45781	1,45444	1,45254	1,45076
0,4990	1,49062	1,48485	1,47834	1,47427	1,47031	1,46809	1,46601
0,6932	1,51255	1,50569	1,49804	1,49328	1,48865	1,48605	1,48364
0,8712	1,53946	1,53119	1,52206	1,51640	1,51101	1,50799	1,50518
1,0000	1,55633	1,54723	1,53706	1,53077	1,52499	1,52171	1,51863

**Brombenzol/Hexan**

$c/\text{g g}^{-1}$	$\lambda/\text{nm}$						
	404,90	437,00	487,70	532,30	589,30	632,60	684,40
0,0000	1,38656	1,38361	1,38007	1,37777	1,37558	1,37423	1,37308
0,0991	1,39664	1,39337	1,38952	1,38705	1,38459	1,38319	1,38184
0,3012	1,42083	1,41677	1,41206	1,40904	1,40609	1,40444	1,40290
0,5004	1,45246	1,44721	1,44146	1,43780	1,43415	1,43215	1,43028
0,6986	1,49557	1,48836	1,48077	1,47599	1,47146	1,46911	1,46696
0,8947	1,55609	1,54751	1,53724	1,53094	1,52507	1,52208	1,51945
1,0000	1,59557	1,58531	1,57384	1,56678	1,56028	1,55658	1,55310

**Brombenzol/Heptan**

$c/\text{g g}^{-1}$	$\lambda/\text{nm}$						
	404,90	437,00	487,70	532,30	589,30	632,60	684,40
0,0000	1,39969	1,39664	1,39300	1,39061	1,38833	1,38692	1,38572
0,0980	1,40909	1,40564	1,40168	1,39912	1,39657	1,39513	1,39375
0,3012	1,43180	1,42761	1,42276	1,41968	1,41665	1,41494	1,41336
0,5004	1,46164	1,45617	1,45011	1,44631	1,44266	1,44064	1,43875
0,6986	1,50069	1,49406	1,48661	1,48197	1,47739	1,47489	1,47255
0,8987	1,55757	1,54861	1,53881	1,53278	1,52705	1,52382	1,52080
1,0000	1,59557	1,58531	1,57384	1,56678	1,56028	1,55658	1,55310



**Brombenzol/Oktan**

$c/\text{g g}^{-1}$	$\lambda/\text{nm}$						
	404,90	437,00	487,70	532,30	589,30	632,60	684,40
0,0000	1,40990	1,40680	1,40305	1,40059	1,39824	1,39681	1,39557
0,1003	1,41912	1,41561	1,41151	1,40887	1,40626	1,40478	1,40337
0,3003	1,44070	1,43642	1,43143	1,42825	1,42518	1,42344	1,42181
0,4968	1,46836	1,46296	1,45685	1,45301	1,44932	1,44725	1,44531
0,6989	1,50646	1,49966	1,49207	1,48738	1,48279	1,48021	1,47782
0,8999	1,56002	1,55109	1,54128	1,53520	1,52939	1,52618	1,52316
1,0000	1,59557	1,58531	1,57384	1,56678	1,56028	1,55658	1,55310

**Brombenzol/Dekan**

$c/\text{g g}^{-1}$	$\lambda/\text{nm}$						
	404,90	437,00	487,70	532,30	589,30	632,60	684,40
0,0000	1,42456	1,42134	1,41744	1,41486	1,41243	1,41095	1,40967
0,1000	1,43318	1,42950	1,42521	1,42248	1,41979	1,41825	1,41679
0,2996	1,45329	1,44886	1,44369	1,44040	1,43725	1,43546	1,43379
0,4983	1,47931	1,47385	1,46765	1,46378	1,45991	1,45777	1,45578
0,7016	1,51473	1,50777	1,50014	1,49541	1,49065	1,48802	1,48557
0,8919	1,56043	1,55155	1,54167	1,53546	1,52968	1,52660	1,52371
1,0000	1,59557	1,58531	1,57384	1,56678	1,56028	1,55658	1,55310

**Brombenzol/Dodekan**

$c/\text{g g}^{-1}$	$\lambda/\text{nm}$						
	404,90	437,00	487,70	532,30	589,30	632,60	684,40
0,0000	1,43477	1,43144	1,42743	1,42479	1,42228	1,42076	1,41945
0,0999	1,44294	1,43919	1,43482	1,43204	1,42923	1,42765	1,42618
0,2991	1,46198	1,45736	1,45216	1,44884	1,44558	1,44375	1,44202
0,4970	1,48634	1,48075	1,47441	1,47044	1,46657	1,46439	1,46237
0,6976	1,51914	1,51220	1,50439	1,49955	1,49483	1,49220	1,48974
0,9006	1,56557	1,55655	1,54661	1,54046	1,53461	1,53133	1,52827
1,0000	1,59557	1,58531	1,57384	1,56678	1,56028	1,55658	1,55310

**Brombenzol/Tetradekan**

$c/\text{g g}^{-1}$	$\lambda/\text{nm}$						
	404,90	437,00	487,70	532,30	589,30	632,60	684,40
0,0000	1,44226	1,43888	1,43478	1,43209	1,42954	1,42799	1,42665
0,0990	1,45003	1,44621	1,44173	1,43887	1,43606	1,43446	1,43294
0,2987	1,46840	1,46368	1,45834	1,45497	1,45167	1,44980	1,44805
0,4959	1,49164	1,48596	1,47957	1,47557	1,47165	1,46944	1,46738
0,6971	1,52296	1,51595	1,50808	1,50320	1,49846	1,49580	1,49333
0,9009	1,56722	1,55818	1,54820	1,54204	1,53618	1,53287	1,52980
1,0000	1,59557	1,58531	1,57384	1,56678	1,56028	1,55658	1,55310

**Brombenzol/Hexadekan**

$c/\text{g g}^{-1}$	$\lambda/\text{nm}$						
	404,90	437,00	487,70	532,30	589,30	632,60	684,40
0,0000	1,44800	1,44458	1,44042	1,43769	1,43509	1,43352	1,43217
0,0991	1,45562	1,45168	1,44716	1,44428	1,44140	1,43977	1,43824
0,3002	1,47346	1,46872	1,46332	1,45990	1,45655	1,45466	1,45289
0,5004	1,49629	1,49057	1,48404	1,47997	1,47601	1,47377	1,47168
0,6998	1,52635	1,51927	1,51127	1,50631	1,50157	1,49889	1,49640
0,9269	1,56810	1,55907	1,54909	1,54292	1,53705	1,53375	1,53066
1,0000	1,59557	1,58531	1,57384	1,56678	1,56028	1,55658	1,55310

**Bromnaphthalin/Hexan**

$c/\text{g g}^{-1}$	$\lambda/\text{nm}$						
	404,90	437,00	487,70	532,30	589,30	632,60	684,40
0,0000	1,38656	1,38361	1,38007	1,37777	1,37558	1,37423	1,37308
0,1500	1,41243	1,40825	1,40353	1,40056	1,39770	1,39607	1,39453
0,2579	1,43397	1,42897	1,42317	1,41956	1,41615	1,41427	1,41255
0,4923	1,49279	1,48510	1,47636	1,47105	1,46616	1,46352	1,46113
0,6981	1,56468	1,55265	1,54075	1,53357	1,52683	1,52304	1,51952
1,0000	–	1,70266	1,68167	1,66939	1,65852	1,65246	1,64680

**Bromnaphthalin/Heptan**

$c/\text{g g}^{-1}$	$\lambda/\text{nm}$						
	404,90	437,00	487,70	532,30	589,30	632,60	684,40
0,0000	1,39969	1,39664	1,39300	1,39061	1,38833	1,38692	1,38572
0,1492	1,42487	1,42054	1,41577	1,41269	1,40966	1,40802	1,40649
0,2999	1,45212	1,44909	1,44273	1,43876	1,43500	1,43296	1,43106
0,4998	1,50470	1,49652	1,48758	1,48218	1,47718	1,47439	1,47180
0,6999	1,57153	1,56097	1,54782	1,54014	1,53332	1,52970	1,52652
1,0000	–	1,70266	1,68167	1,66939	1,65852	1,65246	1,64680

**Bromnaphthalin/Oktan**

$c/\text{g g}^{-1}$	$\lambda/\text{nm}$						
	404,90	437,00	487,70	532,30	589,30	632,60	684,40
0,0000	1,40990	1,40680	1,40305	1,40059	1,39824	1,39681	1,39557
0,1491	1,43450	1,43014	1,42514	1,42202	1,41896	1,41725	1,41565
0,2986	1,46383	1,45779	1,45135	1,44738	1,44354	1,44142	1,43943
0,4993	1,51236	1,50394	1,49505	1,48973	1,48455	1,48165	1,47903
0,6966	1,57549	1,56396	1,55135	1,54388	1,53707	1,53331	1,52987
1,0000	–	1,70266	1,68167	1,66939	1,65852	1,65246	1,64680

**Bromnaphthalin/Dekan**

$c/\text{g g}^{-1}$	$\lambda/\text{nm}$						
	404,90	437,00	487,70	532,30	589,30	632,60	684,40
0,0000	1,42456	1,42134	1,41744	1,41486	1,41243	1,41095	1,40967
0,1492	1,44859	1,44399	1,43881	1,43553	1,43238	1,43062	1,42896
0,2948	1,47596	1,46990	1,46329	1,45921	1,45530	1,45310	1,45107
0,4979	1,52308	1,51445	1,50529	1,49975	1,49452	1,49161	1,48891
0,6960	1,58360	1,57163	1,55900	1,55147	1,54456	1,54072	1,53714
1,0000	–	1,70266	1,68167	1,66939	1,65852	1,65246	1,64680

**Bromnaphthalin/Dodekan**

$c/\text{g g}^{-1}$	$\lambda/\text{nm}$						
	404,90	437,00	487,70	532,30	589,30	632,60	684,40
0,0000	1,43477	1,43144	1,42743	1,42479	1,42228	1,42076	1,41945
0,1498	1,45842	1,45374	1,44842	1,44508	1,44184	1,44002	1,43832
0,3011	1,48636	1,48008	1,47327	1,46908	1,46501	1,46275	1,46068
0,4977	1,53099	1,52219	1,51280	1,50716	1,50186	1,49889	1,49615
0,6974	1,58995	1,57783	1,56503	1,55743	1,55038	1,54651	1,54288
1,0000	–	1,70266	1,68167	1,66939	1,65852	1,65246	1,64680

**Bromnaphthalin/Tetradekan**

$c/\text{g g}^{-1}$	$\lambda/\text{nm}$						
	404,90	437,00	487,70	532,30	589,30	632,60	684,40
0,0000	1,44226	1,43888	1,43478	1,43209	1,42954	1,42799	1,42665
0,1498	1,46559	1,46079	1,45537	1,45198	1,44869	1,44684	1,44511
0,3005	1,49292	1,48658	1,47961	1,47537	1,47126	1,46897	1,46683
0,4986	1,53693	1,52806	1,51847	1,51270	1,50737	1,50438	1,50160
0,6974	1,59409	1,58188	1,56890	1,56116	1,55412	1,55023	1,54657
1,0000	–	1,70266	1,68167	1,66939	1,65852	1,65246	1,64680

**Bromnaphthalin/Hexadekan**

$c/\text{g g}^{-1}$	$\lambda/\text{nm}$						
	404,90	437,00	487,70	532,30	589,30	632,60	684,40
0,0000	1,44800	1,44458	1,44042	1,43769	1,43509	1,43352	1,43217
0,1506	1,47120	1,46636	1,46083	1,45738	1,45405	1,45217	1,45041
0,3001	1,49793	1,49153	1,48444	1,48012	1,47599	1,47367	1,47153
0,4996	1,54152	1,53255	1,52287	1,51707	1,51166	1,50864	1,50582
0,6986	1,59773	1,58534	1,57237	1,56468	1,55752	1,55355	1,54987
1,0000	–	1,70266	1,68167	1,66939	1,65852	1,65246	1,64680

## E.2. Thermischer Kontrastfaktor

Der thermische Kontrastfaktor  $(\partial n / \partial T)_{p,c}$  wurde für jede Konzentration interferometrisch bestimmt (siehe Abschnitt 3.2.1) und liegt als Polynom vor in der Form:

$$(\partial n / \partial T)_{p,c} = a_0 + a_1 T + a_2 T^2. \quad (\text{E.1})$$

$T$  ist hierbei in  $^{\circ}\text{C}$  zu verwenden. Die nachfolgenden Tabellen geben die entsprechenden Parameter  $a_0, a_1$  und  $a_2$  an. Diese sind für einen Temperaturbereich  $T = [16^{\circ}\text{C}, 29^{\circ}\text{C}]$  gültig.

**Fluorbenzol/Hexan**

$c / \text{g g}^{-1}$	$a_0 / 10^{-4} ^{\circ}\text{C}^{-1}$	$a_1 / 10^{-7} ^{\circ}\text{C}^{-2}$	$a_2 / 10^{-9} ^{\circ}\text{C}^{-3}$
0,0000	$-5,182 \pm 0,039$	$-14,089 \pm 3,256$	$10,917 \pm 6,759$
0,0997	$-5,305 \pm 0,051$	$-6,137 \pm 3,869$	$-3,138 \pm 7,101$
0,2977	$-5,726 \pm 0,214$	$24,415 \pm 14,800$	$-65,459 \pm 28,905$
0,4999	$-5,524 \pm 0,079$	$1,141 \pm 6,264$	$-15,804 \pm 11,972$
0,6958	$-5,575 \pm 0,026$	$-0,685 \pm 1,867$	$-9,482 \pm 3,755$
0,8931	$-5,606 \pm 0,065$	$-1,547 \pm 5,141$	$-7,746 \pm 10,412$
1,0000	$-5,635 \pm 0,008$	$-1,796 \pm 0,733$	$-5,492 \pm 1,615$

**Fluorbenzol/Heptan**

$c / \text{g g}^{-1}$	$a_0 / 10^{-4} ^{\circ}\text{C}^{-1}$	$a_1 / 10^{-7} ^{\circ}\text{C}^{-2}$	$a_2 / 10^{-9} ^{\circ}\text{C}^{-3}$
0,0000	$-4,957 \pm 0,018$	$-6,115 \pm 1,423$	$-1,777 \pm 3,503$
0,0992	$-5,130 \pm 0,091$	$4,430 \pm 7,568$	$-19,768 \pm 14,695$
0,2988	$-5,163 \pm 0,043$	$-2,973 \pm 3,106$	$-4,789 \pm 6,337$
0,4992	$-5,289 \pm 0,038$	$-4,442 \pm 2,833$	$-0,549 \pm 5,062$
0,6995	$-5,398 \pm 0,025$	$-4,043 \pm 2,208$	$0,857 \pm 5,118$
0,8996	$-5,507 \pm 0,042$	$-6,141 \pm 3,851$	$3,253 \pm 8,383$
1,0000	$-5,635 \pm 0,008$	$-1,796 \pm 0,733$	$-5,492 \pm 1,615$

**Fluorbenzol/Oktan**

$c / \text{g g}^{-1}$	$a_0 / 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	$a_1 / 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-2}$	$a_2 / 10^{-9} \text{ }^\circ\text{C}^{-3}$
0,0000	$-4,823 \pm 0,072$	$2,552 \pm 6,187$	$-13,071 \pm 13,027$
0,0978	$-4,838 \pm 0,018$	$-1,595 \pm 1,598$	$-5,018 \pm 3,654$
0,1995	$-4,896 \pm 0,034$	$-3,405 \pm 2,538$	$-0,715 \pm 4,659$
0,2999	$-5,010 \pm 0,027$	$0,098 \pm 1,910$	$-9,769 \pm 4,081$
0,3988	$-5,042 \pm 0,019$	$-5,569 \pm 1,684$	$4,960 \pm 4,123$
0,4959	$-5,120 \pm 0,027$	$-5,334 \pm 2,678$	$3,321 \pm 5,881$
0,5972	$-5,208 \pm 0,035$	$-5,798 \pm 3,055$	$4,069 \pm 6,567$
0,6999	$-5,331 \pm 0,021$	$-2,466 \pm 1,782$	$-4,222 \pm 4,015$
0,7902	$-5,367 \pm 0,018$	$-7,314 \pm 1,702$	$6,672 \pm 3,964$
0,8911	$-5,512 \pm 0,019$	$-2,699 \pm 1,749$	$-3,721 \pm 3,931$
1,0000	$-5,635 \pm 0,008$	$-1,796 \pm 0,733$	$-5,492 \pm 1,615$

**Fluorbenzol/Dekan**

$c / \text{g g}^{-1}$	$a_0 / 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	$a_1 / 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-2}$	$a_2 / 10^{-9} \text{ }^\circ\text{C}^{-3}$
0,0000	$-4,476 \pm 0,008$	$-2,001 \pm 0,744$	$0,484 \pm 1,619$
0,0986	$-4,554 \pm 0,031$	$-2,578 \pm 2,808$	$1,921 \pm 5,954$
0,2999	$-4,715 \pm 0,024$	$-5,452 \pm 1,982$	$6,437 \pm 4,378$
0,5001	$-4,937 \pm 0,041$	$-4,843 \pm 4,001$	$-2,221 \pm 6,908$
0,6977	$-5,215 \pm 0,032$	$-1,712 \pm 2,927$	$-4,733 \pm 6,455$
0,8952	$-5,498 \pm 0,020$	$-1,851 \pm 1,394$	$-3,512 \pm 2,471$
1,0000	$-5,635 \pm 0,008$	$-1,796 \pm 0,733$	$-5,492 \pm 1,615$

**Fluorbenzol/Dodekan**

$c / \text{g g}^{-1}$	$a_0 / 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	$a_1 / 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-2}$	$a_2 / 10^{-9} \text{ }^\circ\text{C}^{-3}$
0,0000	$-4,364 \pm 0,017$	$2,924 \pm 1,383$	$-5,757 \pm 2,898$
0,0993	$-4,371 \pm 0,021$	$-3,606 \pm 1,877$	$5,802 \pm 4,080$
0,3001	$-4,563 \pm 0,018$	$-5,184 \pm 1,681$	$7,889 \pm 3,724$
0,4988	$-4,812 \pm 0,040$	$-4,761 \pm 3,608$	$4,159 \pm 7,735$
0,6976	$-5,053 \pm 0,049$	$-8,634 \pm 4,355$	$11,577 \pm 9,363$
0,8984	$-5,370 \pm 0,022$	$-7,806 \pm 1,895$	$7,745 \pm 4,101$
1,0000	$-5,635 \pm 0,008$	$-1,796 \pm 0,733$	$-5,492 \pm 1,615$

**Fluorbenzol/Tetradekan**

$c / \text{g g}^{-1}$	$a_0 / 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	$a_1 / 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-2}$	$a_2 / 10^{-9} \text{ }^\circ\text{C}^{-3}$
0,0000	$-4,250 \pm 0,015$	$1,656 \pm 1,303$	$-0,842 \pm 2,754$
0,0896	$-4,306 \pm 0,023$	$0,710 \pm 2,040$	$-0,990 \pm 4,296$
0,2909	$-4,517 \pm 0,017$	$0,481 \pm 1,353$	$-3,251 \pm 2,697$
0,4944	$-4,760 \pm 0,038$	$-1,814 \pm 3,224$	$-0,471 \pm 6,751$
0,6968	$-5,016 \pm 0,036$	$-6,744 \pm 3,226$	$8,133 \pm 6,881$
0,8913	$-5,388 \pm 0,016$	$-4,501 \pm 1,350$	$1,256 \pm 2,997$
1,0000	$-5,635 \pm 0,008$	$-1,796 \pm 0,733$	$-5,492 \pm 1,615$

**Fluorbenzol/Hexadekan**

$c / \text{g g}^{-1}$	$a_0 / 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	$a_1 / 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-2}$	$a_2 / 10^{-9} \text{ }^\circ\text{C}^{-3}$
0,0000	$-4,201 \pm 0,025$	$2,032 \pm 2,221$	$1,213 \pm 4,909$
0,0998	$-4,274 \pm 0,018$	$2,525 \pm 1,542$	$-6,022 \pm 2,593$
0,2948	$-4,406 \pm 0,029$	$-2,919 \pm 2,202$	$7,291 \pm 4,585$
0,4961	$-4,668 \pm 0,021$	$-4,712 \pm 1,859$	$6,488 \pm 4,118$
0,6978	$-5,190 \pm 0,211$	$11,465 \pm 18,112$	$-29,348 \pm 37,943$
0,8865	$-5,345 \pm 0,211$	$-6,958 \pm 18,112$	$7,456 \pm 37,943$
1,0000	$-5,635 \pm 0,008$	$-1,796 \pm 0,733$	$-5,492 \pm 1,615$

**Chlorbenzol/Hexan**

$c / \text{g g}^{-1}$	$a_0 / 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	$a_1 / 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-2}$	$a_2 / 10^{-9} \text{ }^\circ\text{C}^{-3}$
0,0000	$-5,182 \pm 0,039$	$-14,089 \pm 3,256$	$10,917 \pm 6,759$
0,0993	$-5,505 \pm 0,074$	$19,085 \pm 5,136$	$-60,639 \pm 8,138$
0,2995	$-5,946 \pm 0,576$	$54,753 \pm 52,835$	$-136,650 \pm 119,365$
0,4974	$-5,470 \pm 0,175$	$9,055 \pm 14,023$	$-27,107 \pm 27,765$
0,6867	$-4,790 \pm 0,291$	$-51,835 \pm 25,504$	$103,969 \pm 53,931$
0,8669	$-5,406 \pm 0,088$	$1,842 \pm 7,081$	$-6,532 \pm 14,355$
1,0000	$-5,377 \pm 0,017$	$-0,629 \pm 1,473$	$0,151 \pm 3,382$

**Chlorbenzol/Heptan**

$c / \text{g g}^{-1}$	$a_0 / 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	$a_1 / 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-2}$	$a_2 / 10^{-9} \text{ }^\circ\text{C}^{-3}$
0,0000	$-4,957 \pm 0,018$	$-6,115 \pm 1,423$	$-1,777 \pm 3,503$
0,0999	$-5,006 \pm 0,030$	$-4,000 \pm 2,447$	$-1,546 \pm 4,960$
0,2987	$-5,035 \pm 0,031$	$-5,420 \pm 2,476$	$1,430 \pm 5,136$
0,4985	$-5,191 \pm 0,075$	$1,792 \pm 5,790$	$-10,874 \pm 11,121$
0,6976	$-5,198 \pm 0,030$	$-4,706 \pm 2,063$	$6,007 \pm 3,882$
0,8914	$-5,296 \pm 0,021$	$-2,638 \pm 1,644$	$2,039 \pm 3,330$
1,0000	$-5,377 \pm 0,017$	$-0,629 \pm 1,473$	$0,151 \pm 3,382$

**Chlorbenzol/Oktan**

$c / \text{g g}^{-1}$	$a_0 / 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	$a_1 / 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-2}$	$a_2 / 10^{-9} \text{ }^\circ\text{C}^{-3}$
0,0000	$-4,823 \pm 0,072$	$2,552 \pm 6,187$	$-13,071 \pm 13,027$
0,1000	$-4,919 \pm 0,180$	$9,181 \pm 14,107$	$-27,218 \pm 26,647$
0,2994	$-4,906 \pm 0,024$	$-1,662 \pm 2,007$	$-3,213 \pm 4,173$
0,4990	$-5,048 \pm 0,024$	$1,440 \pm 2,007$	$-8,866 \pm 4,173$
0,6982	$-5,068 \pm 0,013$	$-8,826 \pm 1,768$	$16,755 \pm 5,087$
0,8921	$-5,283 \pm 0,020$	$-1,781 \pm 1,788$	$1,651 \pm 3,946$
1,0000	$-5,377 \pm 0,017$	$-0,629 \pm 1,473$	$0,151 \pm 3,382$

**Chlorbenzol/Dekan**

$c / \text{g g}^{-1}$	$a_0 / 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	$a_1 / 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-2}$	$a_2 / 10^{-9} \text{ }^\circ\text{C}^{-3}$
0,0000	$-4,476 \pm 0,008$	$-2,001 \pm 0,744$	$0,484 \pm 1,619$
0,0999	$-4,509 \pm 0,018$	$-4,694 \pm 1,350$	$7,398 \pm 2,349$
0,2987	$-4,563 \pm 0,031$	$-11,381 \pm 2,601$	$20,373 \pm 5,208$
0,4985	$-4,908 \pm 0,188$	$4,500 \pm 15,979$	$-12,572 \pm 33,492$
0,6976	$-4,955 \pm 0,019$	$-6,755 \pm 1,653$	$10,963 \pm 3,564$
0,8914	$-5,224 \pm 0,013$	$-2,794 \pm 1,103$	$3,597 \pm 2,389$
1,0000	$-5,377 \pm 0,017$	$-0,629 \pm 1,473$	$0,151 \pm 3,382$



**Chlorbenzol/Dodekan**

$c / \text{g g}^{-1}$	$a_0 / 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	$a_1 / 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-2}$	$a_2 / 10^{-9} \text{ }^\circ\text{C}^{-3}$
0,0000	$-4,364 \pm 0,013$	$2,924 \pm 1,113$	$-5,757 \pm 2,331$
0,0999	$-4,370 \pm 0,020$	$-1,613 \pm 1,747$	$2,008 \pm 3,696$
0,2998	$-4,445 \pm 0,029$	$-8,388 \pm 2,560$	$15,483 \pm 5,227$
0,4983	$-4,646 \pm 0,022$	$-6,705 \pm 1,924$	$11,018 \pm 3,703$
0,6971	$-4,870 \pm 0,024$	$-7,012 \pm 2,250$	$12,291 \pm 5,131$
0,8829	$-5,168 \pm 0,020$	$-2,815 \pm 1,789$	$3,621 \pm 4,259$
1,0000	$-5,377 \pm 0,017$	$-0,629 \pm 1,473$	$0,151 \pm 3,382$

**Chlorbenzol/Tetradekan**

$c / \text{g g}^{-1}$	$a_0 / 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	$a_1 / 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-2}$	$a_2 / 10^{-9} \text{ }^\circ\text{C}^{-3}$
0,0000	$-4,250 \pm 0,016$	$1,656 \pm 1,346$	$-0,842 \pm 2,844$
0,0996	$-4,248 \pm 0,016$	$-3,298 \pm 1,413$	$8,004 \pm 3,037$
0,2987	$-4,370 \pm 0,017$	$-6,248 \pm 1,494$	$12,102 \pm 2,788$
0,4960	$-4,581 \pm 0,014$	$-5,062 \pm 1,196$	$8,745 \pm 2,252$
0,6993	$-4,856 \pm 0,016$	$-2,568 \pm 1,360$	$1,671 \pm 2,857$
0,8663	$-5,111 \pm 0,020$	$-2,993 \pm 1,699$	$4,475 \pm 4,177$
1,0000	$-5,377 \pm 0,017$	$-0,629 \pm 1,473$	$0,151 \pm 3,382$

**Chlorbenzol/Hexadekan**

$c / \text{g g}^{-1}$	$a_0 / 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	$a_1 / 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-2}$	$a_2 / 10^{-9} \text{ }^\circ\text{C}^{-3}$
0,0000	$-4,201 \pm 0,025$	$2,032 \pm 2,221$	$1,213 \pm 4,909$
0,1000	$-4,242 \pm 0,009$	$1,916 \pm 0,886$	$-0,697 \pm 2,197$
0,2992	$-4,294 \pm 0,047$	$-6,974 \pm 4,060$	$14,815 \pm 8,173$
0,4990	$-4,557 \pm 0,024$	$-0,917 \pm 2,422$	$-1,711 \pm 5,707$
0,6932	$-4,822 \pm 0,026$	$-1,302 \pm 2,349$	$0,009 \pm 4,869$
0,8712	$-5,132 \pm 0,014$	$-3,478 \pm 1,227$	$5,515 \pm 2,813$
1,0000	$-5,377 \pm 0,017$	$-0,629 \pm 1,473$	$0,151 \pm 3,382$

**Brombenzol/Hexan**

$c / \text{g g}^{-1}$	$a_0 / 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	$a_1 / 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-2}$	$a_2 / 10^{-9} \text{ }^\circ\text{C}^{-3}$
0,0000	$-5,182 \pm 0,039$	$-14,089 \pm 3,256$	$10,917 \pm 6,759$
0,0991	$-5,154 \pm 0,112$	$-15,969 \pm 8,793$	$15,687 \pm 16,121$
0,3012	$-5,371 \pm 0,243$	$4,146 \pm 19,590$	$-22,765 \pm 39,293$
0,5004	$-5,461 \pm 0,157$	$9,111 \pm 11,729$	$-24,613 \pm 21,645$
0,6986	$-5,245 \pm 0,182$	$-8,248 \pm 13,827$	$11,697 \pm 26,080$
0,8947	$-5,390 \pm 0,082$	$3,084 \pm 5,976$	$-6,957 \pm 11,036$
1,0000	$-5,366 \pm 0,062$	$-0,083 \pm 5,655$	$-0,897 \pm 12,678$

**Brombenzol/Heptan**

$c / \text{g g}^{-1}$	$a_0 / 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	$a_1 / 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-2}$	$a_2 / 10^{-9} \text{ }^\circ\text{C}^{-3}$
0,0000	$-4,957 \pm 0,018$	$-6,115 \pm 1,423$	$-1,777 \pm 3,503$
0,0980	$-4,988 \pm 0,045$	$-3,764 \pm 3,685$	$-4,059 \pm 7,423$
0,3012	$-5,081 \pm 0,074$	$1,024 \pm 6,070$	$-11,880 \pm 12,285$
0,5004	$-5,137 \pm 0,068$	$0,791 \pm 4,535$	$-8,391 \pm 7,519$
0,6986	$-5,183 \pm 0,071$	$-1,302 \pm 5,265$	$-1,155 \pm 9,792$
0,8987	$-5,263 \pm 0,056$	$-2,798 \pm 5,010$	$4,616 \pm 11,177$
1,0000	$-5,366 \pm 0,062$	$-0,083 \pm 5,655$	$-0,897 \pm 12,678$

**Brombenzol/Oktan**

$c / \text{g g}^{-1}$	$a_0 / 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	$a_1 / 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-2}$	$a_2 / 10^{-9} \text{ }^\circ\text{C}^{-3}$
0,0000	$-4,823 \pm 0,072$	$2,552 \pm 6,187$	$-13,071 \pm 13,027$
0,1003	$-4,800 \pm 0,021$	$-1,555 \pm 1,912$	$-4,063 \pm 4,125$
0,3003	$-4,821 \pm 0,028$	$-5,898 \pm 2,175$	$6,680 \pm 4,373$
0,4968	$-4,930 \pm 0,018$	$-3,988 \pm 1,068$	$4,052 \pm 2,107$
0,6989	$-5,035 \pm 0,037$	$-5,552 \pm 3,494$	$9,372 \pm 7,921$
0,8999	$-5,269 \pm 0,013$	$1,233 \pm 0,921$	$-3,733 \pm 1,832$
1,0000	$-5,366 \pm 0,062$	$-0,083 \pm 5,655$	$-0,897 \pm 12,678$

**Brombenzol/Dekan**

$c / \text{g g}^{-1}$	$a_0 / 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	$a_1 / 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-2}$	$a_2 / 10^{-9} \text{ }^\circ\text{C}^{-3}$
0,0000	$-4,476 \pm 0,009$	$-2,001 \pm 0,767$	$0,484 \pm 1,668$
0,1000	$-4,361 \pm 0,126$	$-17,692 \pm 11,315$	$38,681 \pm 24,901$
0,2996	$-4,539 \pm 0,037$	$-9,221 \pm 3,470$	$17,060 \pm 7,522$
0,4983	$-4,719 \pm 0,015$	$-4,699 \pm 1,249$	$6,669 \pm 2,759$
0,7016	$-4,900 \pm 0,059$	$-4,608 \pm 5,274$	$7,510 \pm 11,387$
0,8919	$-5,188 \pm 0,122$	$1,580 \pm 12,008$	$-7,653 \pm 28,938$
1,0000	$-5,366 \pm 0,062$	$-0,083 \pm 5,655$	$-0,897 \pm 12,678$

**Brombenzol/Dodekan**

$c / \text{g g}^{-1}$	$a_0 / 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	$a_1 / 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-2}$	$a_2 / 10^{-9} \text{ }^\circ\text{C}^{-3}$
0,0000	$-4,364 \pm 0,017$	$2,924 \pm 1,383$	$-5,757 \pm 2,898$
0,0999	$-4,434 \pm 0,103$	$6,076 \pm 9,818$	$-15,716 \pm 23,003$
0,2991	$-4,452 \pm 0,039$	$-2,934 \pm 3,445$	$4,421 \pm 7,408$
0,4970	$-4,619 \pm 0,029$	$-1,452 \pm 2,602$	$0,457 \pm 5,311$
0,6976	$-4,844 \pm 0,023$	$-0,571 \pm 2,064$	$-1,115 \pm 5,078$
0,9006	$-5,109 \pm 0,027$	$-4,780 \pm 2,406$	$10,125 \pm 5,429$
1,0000	$-5,366 \pm 0,062$	$-0,083 \pm 5,655$	$-0,897 \pm 12,678$

**Brombenzol/Tetradekan**

$c / \text{g g}^{-1}$	$a_0 / 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	$a_1 / 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-2}$	$a_2 / 10^{-9} \text{ }^\circ\text{C}^{-3}$
0,0000	$-4,250 \pm 0,016$	$1,656 \pm 1,346$	$-0,842 \pm 2,844$
0,0990	$-4,284 \pm 0,022$	$1,301 \pm 2,050$	$-1,428 \pm 4,481$
0,2987	$-4,347 \pm 0,006$	$-3,443 \pm 0,522$	$7,385 \pm 1,548$
0,4959	$-4,502 \pm 0,016$	$-3,942 \pm 1,340$	$6,699 \pm 2,785$
0,6971	$-4,695 \pm 0,021$	$-7,887 \pm 1,609$	$15,262 \pm 2,955$
0,9009	$-5,182 \pm 0,131$	$5,227 \pm 12,703$	$-14,501 \pm 30,340$
1,0000	$-5,366 \pm 0,062$	$-0,083 \pm 5,655$	$-0,897 \pm 12,678$

**Brombenzol/Hexadekan**

$c / \text{g g}^{-1}$	$a_0 / 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	$a_1 / 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-2}$	$a_2 / 10^{-9} \text{ }^\circ\text{C}^{-3}$
0,0000	$-4,201 \pm 0,025$	$2,032 \pm 2,221$	$1,213 \pm 4,909$
0,0991	$-4,216 \pm 0,012$	$0,673 \pm 1,204$	$3,563 \pm 3,492$
0,3002	$-4,316 \pm 0,021$	$-0,021 \pm 1,785$	$0,935 \pm 3,717$
0,5004	$-4,468 \pm 0,023$	$-2,101 \pm 1,939$	$4,202 \pm 4,189$
0,6998	$-4,683 \pm 0,026$	$-5,596 \pm 2,043$	$11,554 \pm 4,152$
0,9269	$-5,078 \pm 0,038$	$-3,189 \pm 3,211$	$6,907 \pm 6,771$
1,0000	$-5,366 \pm 0,062$	$-0,083 \pm 5,655$	$-0,897 \pm 12,678$

**Bromnaphthalin/Hexan**

$c / \text{g g}^{-1}$	$a_0 / 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	$a_1 / 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-2}$	$a_2 / 10^{-9} \text{ }^\circ\text{C}^{-3}$
0,0000	$-5,182 \pm 0,039$	$-14,089 \pm 3,256$	$10,917 \pm 6,759$
0,1500	$-4,633 \pm 0,134$	$-53,091 \pm 9,549$	$90,898 \pm 17,761$
0,2579	$-5,076 \pm 0,715$	$-16,223 \pm 65,775$	$14,013 \pm 149,292$
0,4923	$-4,193 \pm 0,434$	$-80,231 \pm 33,310$	$143,698 \pm 54,835$
0,6981	$-4,651 \pm 0,246$	$-32,020 \pm 20,066$	$66,630 \pm 44,074$
1,0000	$-4,713 \pm 0,010$	$5,259 \pm 0,869$	$-7,460 \pm 1,906$

**Bromnaphthalin/Heptan**

$c / \text{g g}^{-1}$	$a_0 / 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	$a_1 / 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-2}$	$a_2 / 10^{-9} \text{ }^\circ\text{C}^{-3}$
0,0000	$-4,957 \pm 0,018$	$-6,115 \pm 1,423$	$-1,777 \pm 3,503$
0,1492	$-5,156 \pm 0,147$	$13,739 \pm 13,166$	$-40,876 \pm 28,476$
0,2999	$-5,094 \pm 0,074$	$11,783 \pm 8,929$	$-43,503 \pm 26,361$
0,4998	$-4,561 \pm 0,408$	$-28,723 \pm 30,702$	$48,919 \pm 58,665$
0,6999	$-4,926 \pm 0,076$	$2,280 \pm 7,814$	$-3,844 \pm 18,813$
1,0000	$-4,713 \pm 0,010$	$5,259 \pm 0,869$	$-7,460 \pm 1,906$

**Bromnaphthalin/Oktan**

$c / \text{g g}^{-1}$	$a_0 / 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	$a_1 / 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-2}$	$a_2 / 10^{-9} \text{ }^\circ\text{C}^{-3}$
0,0000	$-4,823 \pm 0,072$	$2,552 \pm 6,187$	$-13,071 \pm 13,027$
0,1491	$-4,820 \pm 0,081$	$0,845 \pm 6,295$	$-7,986 \pm 12,406$
0,2986	$-4,795 \pm 0,026$	$-1,830 \pm 1,649$	$-0,796 \pm 3,106$
0,4993	$-4,415 \pm 0,196$	$-34,329 \pm 17,629$	$67,301 \pm 37,737$
0,6966	$-4,494 \pm 0,146$	$-25,944 \pm 12,534$	$53,680 \pm 27,278$
1,0000	$-4,713 \pm 0,010$	$5,259 \pm 0,869$	$-7,460 \pm 1,906$

**Bromnaphthalin/Dekan**

$c / \text{g g}^{-1}$	$a_0 / 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	$a_1 / 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-2}$	$a_2 / 10^{-9} \text{ }^\circ\text{C}^{-3}$
0,0000	$-4,476 \pm 0,008$	$-2,001 \pm 0,744$	$0,484 \pm 1,619$
0,1492	$-4,499 \pm 0,020$	$-3,808 \pm 1,828$	$5,677 \pm 3,901$
0,2948	$-4,508 \pm 0,081$	$-6,052 \pm 6,880$	$10,917 \pm 14,369$
0,4979	$-4,499 \pm 0,084$	$-10,289 \pm 6,928$	$21,033 \pm 13,613$
0,6960	$-4,501 \pm 0,070$	$-14,033 \pm 5,187$	$30,577 \pm 9,379$
1,0000	$-4,713 \pm 0,010$	$5,259 \pm 0,869$	$-7,460 \pm 1,906$

**Bromnaphthalin/Dodekan**

$c / \text{g g}^{-1}$	$a_0 / 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	$a_1 / 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-2}$	$a_2 / 10^{-9} \text{ }^\circ\text{C}^{-3}$
0,0000	$-4,364 \pm 0,017$	$2,924 \pm 1,383$	$-5,757 \pm 2,898$
0,1498	$-4,343 \pm 0,027$	$-3,338 \pm 2,351$	$7,083 \pm 4,910$
0,3011	$-4,354 \pm 0,044$	$-6,802 \pm 3,483$	$14,192 \pm 6,811$
0,4977	$-4,364 \pm 0,065$	$-12,002 \pm 5,089$	$25,828 \pm 9,633$
0,6974	$-4,460 \pm 0,036$	$-10,006 \pm 2,409$	$22,743 \pm 4,022$
1,0000	$-4,713 \pm 0,010$	$5,259 \pm 0,869$	$-7,460 \pm 1,906$

**Bromnaphthalin/Tetradekan**

$c / \text{g g}^{-1}$	$a_0 / 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	$a_1 / 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-2}$	$a_2 / 10^{-9} \text{ }^\circ\text{C}^{-3}$
0,0000	$-4,250 \pm 0,016$	$1,656 \pm 1,346$	$-0,842 \pm 2,844$
0,1498	$-4,280 \pm 0,020$	$-0,374 \pm 1,660$	$3,102 \pm 3,381$
0,3005	$-4,291 \pm 0,027$	$-4,421 \pm 1,979$	$11,272 \pm 3,599$
0,4986	$-4,388 \pm 0,030$	$-2,916 \pm 1,970$	$7,487 \pm 3,021$
0,6974	$-4,417 \pm 0,031$	$-9,148 \pm 2,370$	$22,654 \pm 4,770$
1,0000	$-4,713 \pm 0,010$	$5,259 \pm 0,869$	$-7,460 \pm 1,906$

**Bromnaphthalin/Hexadekan**

$c / \text{g g}^{-1}$	$a_0 / 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	$a_1 / 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-2}$	$a_2 / 10^{-9} \text{ }^\circ\text{C}^{-3}$
0,0000	$-4,201 \pm 0,025$	$2,032 \pm 2,221$	$1,213 \pm 4,909$
0,1506	$-4,256 \pm 0,015$	$2,461 \pm 1,243$	$-0,063 \pm 2,739$
0,3001	$-4,311 \pm 0,013$	$1,334 \pm 1,021$	$1,678 \pm 2,124$
0,4996	$-4,347 \pm 0,010$	$-2,395 \pm 1,112$	$8,346 \pm 3,090$
0,6986	$-4,507 \pm 0,030$	$3,429 \pm 2,690$	$-5,351 \pm 6,095$
1,0000	$-4,713 \pm 0,010$	$5,259 \pm 0,869$	$-7,460 \pm 1,906$

### E.3. Transportkoeffizienten

Die Transportkoeffizienten wurden, wie unter Abschnitt 3.1 beschrieben, mittels TDFRS jeweils bei  $T = 25\text{ °C}$  gemessen. Hierbei erhält man den Soretkoeffizienten  $S_T$  sowie den (Fick'schen) Diffusionskoeffizienten  $D$  und aus dem Produkt von  $S_T$  und  $D$  den Thermodiffusionskoeffizienten  $D_T$ . Diese Werte sind in den nachfolgenden Tabellen für alle Mischungen und alle Konzentrationen aufgetragen.

#### Fluorbenzol/Hexan

$c$ /g g <sup>-1</sup>	$S_T$ /10 <sup>-3</sup> K <sup>-1</sup>	$D$ /10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	$D_T$ /10 <sup>-11</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
0,0997	4,71 ± 1,19	3,05 ± 0,07	1,43 ± 0,36
0,2977	5,34 ± 0,36	3,17 ± 0,54	1,69 ± 0,31
0,4999	6,34 ± 1,14	2,68 ± 0,65	1,70 ± 0,51
0,6958	7,59 ± 0,30	2,42 ± 0,15	1,84 ± 0,14
0,8931	7,39 ± 0,58	2,20 ± 0,38	1,62 ± 0,31

#### Fluorbenzol/Heptan

$c$ /g g <sup>-1</sup>	$S_T$ /10 <sup>-3</sup> K <sup>-1</sup>	$D$ /10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	$D_T$ /10 <sup>-11</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
0,0992	3,49 ± 2,16	3,01 ± 0,90	1,05 ± 0,72
0,2988	5,06 ± 0,47	2,50 ± 0,30	1,27 ± 0,19
0,4992	6,09 ± 0,34	2,30 ± 0,05	1,40 ± 0,08
0,6995	7,11 ± 0,28	2,03 ± 0,11	1,44 ± 0,10
0,8996	7,42 ± 0,88	2,08 ± 0,26	1,54 ± 0,26

#### Fluorbenzol/Oktan

$c$ /g g <sup>-1</sup>	$S_T$ /10 <sup>-3</sup> K <sup>-1</sup>	$D$ /10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	$D_T$ /10 <sup>-11</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
0,0978	3,73 ± 1,18	0,97 ± 1,72	0,36 ± 0,65
0,1995	3,88 ± 0,24	2,21 ± 0,02	0,86 ± 0,05
0,2999	4,26 ± 0,78	2,08 ± 1,10	0,89 ± 0,50
0,3988	5,10 ± 0,29	2,01 ± 0,10	1,02 ± 0,08
0,4959	5,47 ± 0,14	1,99 ± 0,05	1,09 ± 0,04
0,5972	6,18 ± 0,08	1,83 ± 0,03	1,13 ± 0,03
0,6999	6,42 ± 1,18	1,83 ± 0,34	1,18 ± 0,31
0,7902	6,76 ± 0,15	1,81 ± 0,06	1,22 ± 0,05
0,8911	6,97 ± 0,39	1,90 ± 0,11	1,32 ± 0,11

**Fluorbenzol/Dekan**

$c$ /g g <sup>-1</sup>	$S_T$ /10 <sup>-3</sup> K <sup>-1</sup>	$D$ /10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	$D_T$ /10 <sup>-11</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
0,0986	2,95 ± 2,29	1,28 ± 0,13	0,38 ± 0,30
0,2999	3,69 ± 0,28	1,62 ± 0,12	0,60 ± 0,06
0,5001	4,96 ± 0,23	1,51 ± 0,14	0,75 ± 0,08
0,6977	5,79 ± 0,55	1,51 ± 0,12	0,87 ± 0,11
0,8952	7,04 ± 0,44	1,49 ± 0,26	1,05 ± 0,20

**Fluorbenzol/Dodekan**

$c$ /g g <sup>-1</sup>	$S_T$ /10 <sup>-3</sup> K <sup>-1</sup>	$D$ /10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	$D_T$ /10 <sup>-11</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
0,0993	2,69 ± 0,80	1,21 ± 0,42	0,32 ± 0,15
0,3001	3,51 ± 0,60	1,13 ± 0,19	0,40 ± 0,09
0,4988	4,62 ± 0,62	1,18 ± 0,29	0,54 ± 0,15
0,6976	5,59 ± 1,46	1,18 ± 0,26	0,66 ± 0,22
0,8984	7,13 ± 1,16	1,13 ± 0,46	0,81 ± 0,36

**Fluorbenzol/Tetradekan**

$c$ /g g <sup>-1</sup>	$S_T$ /10 <sup>-3</sup> K <sup>-1</sup>	$D$ /10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	$D_T$ /10 <sup>-11</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
0,2909	2,77 ± 0,15	0,99 ± 0,07	0,27 ± 0,02
0,4944	4,09 ± 0,53	1,07 ± 0,10	0,44 ± 0,07
0,6968	5,61 ± 0,36	1,08 ± 0,06	0,60 ± 0,05
0,8913	7,78 ± 1,38	1,18 ± 0,22	0,92 ± 0,24

**Fluorbenzol/Hexadekan**

$c$ /g g <sup>-1</sup>	$S_T$ /10 <sup>-3</sup> K <sup>-1</sup>	$D$ /10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	$D_T$ /10 <sup>-11</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
0,0998	2,94 ± 3,22	0,47 ± 0,25	0,14 ± 0,17
0,2948	2,24 ± 1,22	0,88 ± 0,15	0,20 ± 0,11
0,4961	3,58 ± 0,30	0,92 ± 0,04	0,33 ± 0,03
0,6978	5,00 ± 0,09	0,97 ± 0,02	0,48 ± 0,01
0,8865	6,48 ± 1,19	1,09 ± 0,30	0,71 ± 0,23

**Chlorbenzol/Hexan**

$c$ /g g <sup>-1</sup>	$S_T$ /10 <sup>-3</sup> K <sup>-1</sup>	$D$ /10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	$D_T$ /10 <sup>-11</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
0,0993	6,14 ± 0,72	3,58 ± 0,59	2,20 ± 0,44
0,2995	7,78 ± 0,11	2,75 ± 0,14	2,14 ± 0,11
0,4974	8,87 ± 0,12	2,17 ± 0,14	1,93 ± 0,13
0,6867	9,44 ± 0,25	1,94 ± 0,25	1,83 ± 0,24
0,8669	8,84 ± 0,26	1,85 ± 0,15	1,63 ± 0,14

**Chlorbenzol/Heptan**

$c$ /g g <sup>-1</sup>	$S_T$ /10 <sup>-3</sup> K <sup>-1</sup>	$D$ /10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	$D_T$ /10 <sup>-11</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
0,0999	5,44 ± 0,09	2,96 ± 0,14	1,61 ± 0,08
0,2987	6,80 ± 0,21	2,41 ± 0,09	1,64 ± 0,08
0,4985	8,07 ± 0,11	1,96 ± 0,02	1,58 ± 0,02
0,6976	8,72 ± 0,13	1,71 ± 0,03	1,49 ± 0,03
0,8914	8,54 ± 0,50	1,63 ± 0,08	1,39 ± 0,10

**Chlorbenzol/Oktan**

$c$ /g g <sup>-1</sup>	$S_T$ /10 <sup>-3</sup> K <sup>-1</sup>	$D$ /10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	$D_T$ /10 <sup>-11</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
0,1000	4,84 ± 0,86	2,52 ± 0,49	1,22 ± 0,32
0,2994	6,12 ± 0,29	2,09 ± 0,14	1,28 ± 0,11
0,4990	7,45 ± 0,13	1,70 ± 0,05	1,27 ± 0,04
0,6982	8,18 ± 0,03	1,52 ± 0,02	1,24 ± 0,02
0,8921	8,00 ± 0,18	1,50 ± 0,05	1,20 ± 0,05

**Chlorbenzol/Dekan**

$c$ /g g <sup>-1</sup>	$S_T$ /10 <sup>-3</sup> K <sup>-1</sup>	$D$ /10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	$D_T$ /10 <sup>-11</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
0,0999	4,60 ± 0,60	1,65 ± 0,12	0,76 ± 0,11
0,2987	5,22 ± 0,06	1,52 ± 0,03	0,79 ± 0,02
0,4985	6,39 ± 0,12	1,34 ± 0,03	0,86 ± 0,03
0,6976	7,40 ± 0,09	1,24 ± 0,01	0,91 ± 0,01
0,8914	7,21 ± 0,27	1,27 ± 0,05	0,92 ± 0,05



**Chlorbenzol/Dodekan**

$c$ /g g <sup>-1</sup>	$S_T$ /10 <sup>-3</sup> K <sup>-1</sup>	$D$ /10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	$D_T$ /10 <sup>-11</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
0,0999	3,74 ± 0,14	1,24 ± 0,26	0,46 ± 0,10
0,2998	4,60 ± 0,07	1,20 ± 0,04	0,55 ± 0,02
0,4983	5,86 ± 0,11	1,10 ± 0,04	0,64 ± 0,03
0,6971	6,92 ± 0,23	1,05 ± 0,04	0,73 ± 0,04
0,8829	7,37 ± 0,18	1,10 ± 0,03	0,81 ± 0,03

**Chlorbenzol/Tetradekan**

$c$ /g g <sup>-1</sup>	$S_T$ /10 <sup>-3</sup> K <sup>-1</sup>	$D$ /10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	$D_T$ /10 <sup>-11</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
0,0996	3,25 ± 0,24	0,99 ± 0,05	0,32 ± 0,03
0,2987	3,95 ± 0,05	0,98 ± 0,03	0,39 ± 0,01
0,4960	5,11 ± 0,09	0,93 ± 0,03	0,48 ± 0,02
0,6993	6,31 ± 0,24	0,94 ± 0,07	0,59 ± 0,05
0,8663	6,98 ± 0,51	0,98 ± 0,13	0,68 ± 0,10

**Chlorbenzol/Hexadekan**

$c$ /g g <sup>-1</sup>	$S_T$ /10 <sup>-3</sup> K <sup>-1</sup>	$D$ /10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	$D_T$ /10 <sup>-11</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
0,1000	2,83 ± 0,21	0,79 ± 0,13	0,22 ± 0,04
0,2992	3,47 ± 0,06	0,83 ± 0,05	0,29 ± 0,02
0,4990	4,68 ± 0,12	0,81 ± 0,04	0,38 ± 0,02
0,6932	5,86 ± 0,06	0,82 ± 0,03	0,48 ± 0,02
0,8712	7,38 ± 0,07	0,86 ± 0,02	0,64 ± 0,02

**Brombenzol/Hexan**

$c$ /g g <sup>-1</sup>	$S_T$ /10 <sup>-3</sup> K <sup>-1</sup>	$D$ /10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	$D_T$ /10 <sup>-11</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
0,0991	8,75 ± 2,71	3,29 ± 0,89	2,88 ± 1,18
0,3012	10,73 ± 0,05	2,65 ± 0,02	2,84 ± 0,02
0,5004	12,63 ± 0,21	2,01 ± 0,06	2,54 ± 0,09
0,6986	13,66 ± 0,12	1,55 ± 0,02	2,11 ± 0,03
0,8947	12,06 ± 0,25	1,37 ± 0,02	1,65 ± 0,05

**Brombenzol/Heptan**

$c$ /g g <sup>-1</sup>	$S_T$ /10 <sup>-3</sup> K <sup>-1</sup>	$D$ /10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	$D_T$ /10 <sup>-11</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
0,0980	7,75 ± 1,53	2,69 ± 0,57	2,09 ± 0,61
0,3012	9,87 ± 0,11	2,24 ± 0,04	2,21 ± 0,05
0,5004	11,71 ± 0,19	1,70 ± 0,02	1,99 ± 0,04
0,6986	12,89 ± 0,22	1,35 ± 0,04	1,74 ± 0,06
0,8987	12,09 ± 0,32	1,21 ± 0,02	1,46 ± 0,05

**Brombenzol/Oktan**

$c$ /g g <sup>-1</sup>	$S_T$ /10 <sup>-3</sup> K <sup>-1</sup>	$D$ /10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	$D_T$ /10 <sup>-11</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
0,1003	8,55 ± 0,68	2,12 ± 0,30	1,81 ± 0,30
0,3003	9,17 ± 0,18	1,86 ± 0,02	1,70 ± 0,04
0,4968	10,88 ± 0,16	1,47 ± 0,02	1,60 ± 0,04
0,6989	12,13 ± 0,12	1,18 ± 0,01	1,43 ± 0,02
0,8999	11,62 ± 0,27	1,10 ± 0,01	1,28 ± 0,03

**Brombenzol/Dekan**

$c$ /g g <sup>-1</sup>	$S_T$ /10 <sup>-3</sup> K <sup>-1</sup>	$D$ /10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	$D_T$ /10 <sup>-11</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
0,1000	6,59 ± 0,16	1,59 ± 0,03	1,05 ± 0,03
0,2996	8,03 ± 1,24	1,39 ± 0,14	1,11 ± 0,20
0,4983	9,85 ± 0,38	1,11 ± 0,05	1,09 ± 0,07
0,7016	11,22 ± 0,22	0,95 ± 0,04	1,07 ± 0,05
0,8919	11,58 ± 0,11	0,92 ± 0,01	1,06 ± 0,01

**Brombenzol/Dodekan**

$c$ /g g <sup>-1</sup>	$S_T$ /10 <sup>-3</sup> K <sup>-1</sup>	$D$ /10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	$D_T$ /10 <sup>-11</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
0,0999	5,88 ± 0,28	1,17 ± 0,09	0,69 ± 0,06
0,2991	7,31 ± 0,08	1,06 ± 0,04	0,78 ± 0,03
0,4970	8,85 ± 0,08	0,90 ± 0,01	0,80 ± 0,01
0,6976	10,42 ± 0,08	0,79 ± 0,02	0,82 ± 0,02
0,9006	10,83 ± 0,63	0,79 ± 0,14	0,85 ± 0,16

**Brombenzol/Tetradekan**

$c$ /g g <sup>-1</sup>	$S_T$ /10 <sup>-3</sup> K <sup>-1</sup>	$D$ /10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	$D_T$ /10 <sup>-11</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
0,0990	5,07 ± 0,10	0,93 ± 0,02	0,47 ± 0,01
0,2987	6,42 ± 0,09	0,86 ± 0,01	0,55 ± 0,01
0,4959	7,98 ± 0,41	0,77 ± 0,04	0,62 ± 0,05
0,6971	9,85 ± 0,12	0,68 ± 0,02	0,67 ± 0,02
0,9009	11,10 ± 0,19	0,70 ± 0,02	0,78 ± 0,03

**Brombenzol/Hexadekan**

$c$ /g g <sup>-1</sup>	$S_T$ /10 <sup>-3</sup> K <sup>-1</sup>	$D$ /10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	$D_T$ /10 <sup>-11</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
0,0991	4,55 ± 0,41	0,73 ± 0,15	0,33 ± 0,08
0,3002	6,16 ± 0,47	0,74 ± 0,14	0,45 ± 0,09
0,5004	8,00 ± 0,05	0,65 ± 0,01	0,52 ± 0,01
0,6998	9,86 ± 0,25	0,60 ± 0,01	0,59 ± 0,02
0,9269	10,96 ± 0,20	0,65 ± 0,02	0,71 ± 0,02

**Bromnaphthalin/Hexan**

$c$ /g g <sup>-1</sup>	$S_T$ /10 <sup>-3</sup> K <sup>-1</sup>	$D$ /10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	$D_T$ /10 <sup>-11</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
0,1500	16,64 ± 1,36	2,19 ± 0,07	3,64 ± 0,32
0,2579	20,93 ± 2,02	1,63 ± 0,08	3,40 ± 0,37
0,4923	31,23 ± 0,59	0,87 ± 0,02	2,70 ± 0,07
0,6981	37,40 ± 0,18	0,55 ± 0,01	2,07 ± 0,05

**Bromnaphthalin/Heptan**

$c$ /g g <sup>-1</sup>	$S_T$ /10 <sup>-3</sup> K <sup>-1</sup>	$D$ /10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	$D_T$ /10 <sup>-11</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
0,1492	15,69 ± 0,11	1,79 ± 0,02	2,81 ± 0,04
0,2999	20,83 ± 0,12	1,23 ± 0,02	2,55 ± 0,04
0,4998	28,57 ± 0,36	0,71 ± 0,02	2,04 ± 0,05
0,6999	32,25 ± 0,81	0,47 ± 0,02	1,53 ± 0,06

**Bromnaphthalin/Oktan**

$c$ /g g <sup>-1</sup>	$S_T$ /10 <sup>-3</sup> K <sup>-1</sup>	$D$ /10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	$D_T$ /10 <sup>-11</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
0,1491	14,97 ± 0,06	1,48 ± 0,01	2,21 ± 0,02
0,2986	19,68 ± 0,37	1,03 ± 0,02	2,03 ± 0,06
0,4993	27,20 ± 0,55	0,62 ± 0,03	1,70 ± 0,08
0,6966	30,33 ± 0,57	0,42 ± 0,01	1,27 ± 0,04

**Bromnaphthalin/Dekan**

$c$ /g g <sup>-1</sup>	$S_T$ /10 <sup>-3</sup> K <sup>-1</sup>	$D$ /10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	$D_T$ /10 <sup>-11</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
0,1492	14,04 ± 0,09	1,03 ± 0,01	1,44 ± 0,01
0,2948	18,09 ± 0,42	0,73 ± 0,06	1,31 ± 0,12
0,4979	25,13 ± 2,78	0,44 ± 0,10	1,10 ± 0,27
0,6960	28,79 ± 2,12	0,30 ± 0,05	0,86 ± 0,17

**Bromnaphthalin/Dodekan**

$c$ /g g <sup>-1</sup>	$S_T$ /10 <sup>-3</sup> K <sup>-1</sup>	$D$ /10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	$D_T$ /10 <sup>-11</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
0,1498	13,64 ± 0,16	0,73 ± 0,01	1,00 ± 0,02
0,3011	17,36 ± 0,20	0,54 ± 0,02	0,94 ± 0,03
0,4977	23,76 ± 1,02	0,36 ± 0,03	0,85 ± 0,08
0,6974	28,36 ± 0,34	0,24 ± 0,01	0,68 ± 0,01

**Bromnaphthalin/Tetradekan**

$c$ /g g <sup>-1</sup>	$S_T$ /10 <sup>-3</sup> K <sup>-1</sup>	$D$ /10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	$D_T$ /10 <sup>-11</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
0,1498	13,12 ± 0,29	0,55 ± 0,02	0,73 ± 0,03
0,3005	16,96 ± 0,03	0,42 ± 0,01	0,71 ± 0,01
0,4986	23,34 ± 0,47	0,28 ± 0,01	0,66 ± 0,02
0,6974	29,23 ± 0,93	0,20 ± 0,01	0,58 ± 0,02

**Bromnaphthalin/Hexadekan**

$c$ /g g <sup>-1</sup>	$S_T$ /10 <sup>-3</sup> K <sup>-1</sup>	$D$ /10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	$D_T$ /10 <sup>-11</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
0,1506	12,98 ± 0,18	0,42 ± 0,01	0,55 ± 0,01
0,3001	16,44 ± 0,08	0,33 ± 0,01	0,54 ± 0,01
0,4996	22,29 ± 0,38	0,22 ± 0,01	0,50 ± 0,02
0,6986	27,28 ± 1,38	0,16 ± 0,01	0,44 ± 0,02



# Literaturverzeichnis

- [1] Ludwig, C.: *Diffusion zwischen ungleich erwärmten Orten gleich zusammengesetzter Lösungen*. Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften der mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse (Wien), 20:539, 1856.
- [2] Soret, C.: *Sur l'état d'équilibre que prend, au point de vue de sa concentration, une dissolution saline primitivement homogène, dont deux parties sont portées à des températures différentes*; *Archives de Genève*, 3e periode, t. II, p. 48; 1879. *Arch. Geneve* II, 1879.
- [3] Platten, J. K. und Costesèque, P.: *Charles Soret. A short biography on the occasion of the hundredth anniversary of his death*. *European Physical Journal E*, 15(3):235, 2004.
- [4] Schott, J.: *Thermal diffusion and magmatic differentiation: A new look at an old problem*. *Teaching Mathematics and its Applications*, 106:247, 1983.
- [5] Severinghaus, J., Sowers, T., Brook, E., Alley, R. und Bender, M.: *Timing of abrupt climate change at the end of the younger dryas interval from thermally fractionated gases in polar ice*. *Nature*, 391(6663):141, 1998.
- [6] Reed, B.: *Liquid Thermal Diffusion during the Manhattan Project*. *Physics in Perspective*, 13(2):161, 2011.
- [7] Chapleau, R., Frey, J., Riddle, D., Ruiz, O. und Mauzy, C.: *Measuring Single-Domain Antibody Interactions with Epitopes in Jet Fuel Using Microscale Thermophoresis*. *Analytical Letters*, 48(3):526, 2015.
- [8] Wolff, M., Mittag, J., Herling, T., Genst, E., Dobson, C., Knowles, T., Braun, D. und Buell, A.: *Quantitative thermophoretic study of disease-related protein aggregates*. *Scientific Reports*, 6:1, 2016.
- [9] Galliero, G., Bataller, H., Bazile, J., Diaz, J., Croccolo, F., Hoang, H., Vermorel, R., Artola, P., Rousseau, B., Vesovic, V., Bou-Ali, M., Ortiz de Zárate, J., Xu, S., Zhang, K., Montel, F., Verga, A. und Minster, O.: *SCCO: Thermodiffusion for the Oil and Gas Industry*. In: Hu, W. und Kang, Q. (Herausgeber): *Physical Science Under Microgravity: Experiments on Board the SJ-10 Recoverable Satellite*, Seite 171. 2019.
- [10] Braun, D. und Libchaber, A.: *Trapping of DNA by Thermophoretic Depletion and Convection*. *Physical Review Letters*, 89(18):188103, 2002.
- [11] Duhr, S. und Braun, D.: *Optothermal molecule trapping by opposing fluid flow with thermophoretic drift*. *Physical Review Letters*, 97(3):038103, 2006.
- [12] Braun, D. und Libchaber, A.: *Thermal force approach to molecular evolution*. *Physical Biology*, 1(1), 2004.

- [13] Giddings, J.: *A New Separation Concept Based on a Coupling of Concentration and Flow Nonuniformities*. Separation Science, 1(1):123, 1966.
- [14] Yang, M. und Ripoll, M.: *A self-propelled thermophoretic microgear*. Soft Matter, 10(7):1006, 2014.
- [15] Chapman, S.: XIV. *On the partial separation by thermal diffusion of gases of equal molecular weight*. Philosophical Magazine and Journal of Science, 34(200):146, 1917.
- [16] Kirkwood, J. und Bearman, R.: *Statistical mechanics of transport processes. XI. Equations of Transport in Multicomponent Systems*. The Journal of Chemical Physics, 28(5):136, 1958.
- [17] Morozov, K. I.: *Soret effect in molecular mixtures*. Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics, 79(3):031204, 2009.
- [18] De Groot, S. R. und Mazur, P.: *Non-Equilibrium Thermodynamics*. Dover Publications, Amsterdam, 1984.
- [19] Dickel G. und Clusius K.: *Neues Verfahren zur Gasentmischung und Isotopentrennung*. Naturwissenschaften, 26:546, 1938.
- [20] Larrañaga, M., Bou-Ali, M., Lapeira, E., Santamaría, C. und Madariaga, J.: *Effect of thermophysical properties and morphology of the molecules on thermodiffusion coefficient of binary mixtures*. Microgravity Science and Technology, 26(1):29, 2014.
- [21] Königer, A., Meier, B. und Köhler, W.: *Measurement of the Soret, diffusion, and thermal diffusion coefficients of three binary organic benchmark mixtures and of ethanol-water mixtures using a beam deflection technique*. Philosophical Magazine, 89(10):907, 2009.
- [22] Köhler, W. und Schäfer, R.: *Polymer analysis by thermal-diffusion forced rayleigh scattering*. Advances in Polymer Science, 151:1, 2000.
- [23] Triller, T., Bataller, H., Bou-Ali, M., Braibanti, M., Croccolo, F., Ezquerro, J. M., Galand, Q., Gavalda, Jna., Lapeira, E., Laveron-Simavilla, A., Lyubimova, T., Mialdun, A., Ortiz de Zarate, J.M., Rodriguez, J., Ruiz, X., Ryzhkov, I. I., Shevtsova, V., Van Vaerenbergh, S. und Köhler, W.: *Thermodiffusion in Ternary Mixtures of Water / Ethanol / Triethylene Glycol : First Report on the DCMIX3-Experiments Performed on the International Space Station*. Microgravity-Science and Technology, 30(3), 2018.
- [24] Croccolo, F., Bataller, H. und Scheffold, F.: *A light scattering study of non equilibrium fluctuations in liquid mixtures to measure the Soret and mass diffusion coefficient*. Journal of Chemical Physics, 137(23):234202, 2012.
- [25] Schraml, M., Triller, T., Sommermann, D. und Köhler, W.: *The DCMIX project: Measurement of thermodiffusion processes in ternary mixtures on ground and in space*. Acta Astronautica, 160:251, 2019.
- [26] Rauch, J. und Köhler, W.: *On the molar mass dependence of the thermal diffusion coefficient of polymer solutions*. Macromolecules, 38(9):3571, 2005.



- [27] Giddings, J. Calvin, Caldwell, Karin D. und Myers, Marcus N.: *Thermal Diffusion of Polystyrene in Eight Solvents by an Improved Thermal Field-Flow Fractionation Methodology*. Macromolecules, 9(1):106, 1976.
- [28] Schimpf, M. und Giddings, J.: *Characterization of Thermal Diffusion in Polymer Solutions by Thermal Field-flow Fractionation: Dependence on Polymer and Solvent Parameters*. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 27:1317, 1989.
- [29] Stadelmaier, D. und Köhler, W.: *Thermal diffusion of dilute polymer solutions: The role of chain flexibility and the effective segment size*. Macromolecules, 42(22):9147, 2009.
- [30] De Groot, S.R.: *Thermodynamik irreversibler Prozesse*. Bibliographisches Institut, Würzburg, 1960.
- [31] De Groot, S.R. und Mazur, P.: *Grundlagen der Thermodynamik irreversibler Prozesse*. Bibliographisches Institut, Mannheim, 1969.
- [32] De Groot, S.R. und Mazur, P.: *Anwendung der Thermodynamik irreversibler Prozesse*. Bibliographisches Institut, Zürich, 1974.
- [33] Hartung, M.: *A Detailed Treatment of the Measurement of Transport Coefficients in Transient Grating Experiments*. Doktorarbeit, Bayreuth, 2007.
- [34] G. Wittko: *Über den Einfluss molekularer Parameter auf die Transporteigenschaften organischer Lösungsmittel*. Doktorarbeit, Bayreuth, 2007.
- [35] Meixner, J.: *Thermodynamische Theorie der irreversiblen Prozesse*. Physikalische Blätter, 8(1):9, 1952.
- [36] Onsager, L.: *Reciprocal Relations in Irreversible Processes I*. Physical Review, 37:405, 1931.
- [37] Onsager, L.: *Reciprocal Relations in Irreversible Processes II*. Physical Review, 38:2265, 1931.
- [38] Dufour, L.: *Über die Diffusion der Gase durch poröse Wände und die sie begleitenden Temperaturveränderungen*. Annalen der Physik, 148:490, 1873.
- [39] Shieh, J. C. und Lyons, P. A.: *Transport properties of liquid n-alkanes*. Journal of Physical Chemistry, 73(10):3258, 1969.
- [40] Linde, D. R. (Herausgeber): *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Taylor & Francis Group, Boca Raton, 86. Auflage, 2005.
- [41] Nikam, P. und Kharat, S.: *Densities, viscosities, and thermodynamic properties of (N,N-dimethylformamide + benzene + chlorobenzene) ternary mixtures at (298.15, 303.15, 308.15, and 313.15) K*. Journal of Chemical and Engineering Data, 48(5):1202, 2003.
- [42] Köhler, W.: *Thermodiffusion in polymer solutions as observed by forced Rayleigh scattering*. The Journal of Chemical Physics, 98(1):660, 1993.
- [43] Köhler, W., Rosenauer, C. und Rossmanith, P.: *Holographic grating study of mass and thermal diffusion of polystyrene/toluene solutions*. International Journal of Thermophysics, 16(1):11, 1995.

- [44] Wiegand, S. und Köhler, W.: *Measurement of Transport Coefficients by an Optical Grating Technique*. In: *Thermal Nonequilibrium Phenomena in Fluid Mixtures*, Seite 189. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 584. Auflage, 2002.
- [45] Wittko, G. und Köhler, W.: *Precise determination of the Soret, thermal diffusion and mass diffusion coefficients of binary mixtures of dodecane, isobutylbenzene and 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalene by a holographic grating technique*. Philosophical Magazine, 83(17-18):1973, 2003.
- [46] Köhler, W. und Rossmannith, P.: *Aspects of Thermal Diffusion Forced Rayleigh Scattering: Heterodyne detection, active phase tracking, and experimental constraints*. Journal of Physical Chemistry, 99(16):5838, 1995.
- [47] Eichler, H. J., Günter, P. und Pohl, D. W.: *Laser-Induced Dynamic Gratings*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 1. Auflage, 1986.
- [48] Rossmannith, P. und Köhler, W.: *Polymer polydispersity analysis by thermal diffusion forced rayleigh scattering*. Macromolecules, 29(9):3203, 1996.
- [49] Kogelnik, H.: *Coupled Wave Theory for Thick Hologram Gratings*. The Bell System Technical Journal, 48(9):2909, 1969.
- [50] Köhler, W. und Morozov, K. I.: *The Soret Effect in Liquid Mixtures – A Review*. Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics, 41(3):151, 2016.
- [51] Becker, A., Köhler, W. und Müller, B.: *A Scanning Michelson Interferometer for the Measurement of the Concentration and Temperature Derivative of the Refractive Index of Liquids*. Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, 99(4):600, 1995.
- [52] Anton Paar GmbH: *Abbemat HP/WR/WR-HT/WR-MW, Instruction Manual*. Technischer Bericht, Graz, 2009.
- [53] Sartorius AG: *Elektronische Halbmikro-, Analysen- und Präzisionswaagen, Betriebsanleitung*. Technischer Bericht, Göttingen, 1998.
- [54] Madariaga, J. A., Santamaría, C., Bou-Ali, M., Urteaga, P. und Alonso De Mezquia, D.: *Measurement of thermodiffusion coefficient in n -alkane binary mixtures: Composition dependence*. Journal of Physical Chemistry B, 114(20):6937, 2010.
- [55] Hartmann, S., Köhler, W. und Morozov, K. I.: *The isotope Soret effect in molecular liquids: A quantum effect at room temperatures*. Soft Matter, 8(5):1355, 2012.
- [56] Linde, David R. (Herausgeber): *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Taylor & Francis Group, Boca Raton, 90. Auflage, 2009.
- [57] Markopoulou, C., Kouskoura, M. und Koundourellis, J.: *Modelling by partial least squares the relationship between the HPLC mobile phases and analytes on phenyl column*. Journal of Separation Science, 34(12):1489, 2011.
- [58] Heston, W., Hennelly, E. und Smyth, C.: *Dielectric Constants, Viscosities, Densities, Refractive Indices and Dipole Moment Calculations for Some Organic Halides*. Journal of the American Chemical Society, 72(5):2071, 1950.

- [59] PerkinElmer Instruments GmbH: *Lambda 25 & 35 & 45, Installation, Wartung, Systembeschreibung*. Technischer Bericht, 2002.
- [60] Sellmeier: *Zur Erklärung der abnormen Farbenfolge im Spectrum einiger Substanzen*. Annalen der Physik, 219(6):272, 1871.
- [61] Tatian, B.: *Fitting refractive-index data with the Sellmeier dispersion formula*. Applied Optics, 23(24):4477, 1984.
- [62] Neuhaus, B., Schmid, T. und Riedel, J.: *Collection management and study of microscope slides: Storage, profiling, deterioration, restoration procedures, and general recommendations*. Zootaxa, 4322(1):1, 2017.
- [63] Pur, B., Köhler, W. und Morozov, K. I.: *The Soret effect of halobenzenes in n - alkanes: The pseudo-isotope effect and thermophobicities*. Journal of Chemical Physics, 152(5):054501, 2020.
- [64] Lindemann, F. A. und Aston, F.W.: *The possibility of separating isotopes*. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 37:523, 1919.
- [65] Chapman, S.: *The possibility of separating isotopes*. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 38(223):182, 1919.
- [66] Dickel G. und Clusius K.: *Das Trennrohrverfahren bei Flüssigkeiten*. Naturwissenschaften, 27(7):148, 1939.
- [67] Nier, A.: *The coefficient of thermal diffusion of methane*. Physical Review, 56(10):1009, 1939.
- [68] Korsching, H. und Wirtz, W.: *Zur Trennung von Flüssigkeitsgemischen im Clusiusschen Trennrohr (Trennung der Zinkisotope)*. Naturwissenschaften, 27:367, 1939.
- [69] Korsching, H.: *Trennung von Benzol und Hexadeuterobenzol durch Thermodiffusion in der Flüssigkeit*. Naturwissenschaften, 31:348, 1943.
- [70] Furry, W. H., Jones, R. und Onsager, L.: *On the theory of isotope separation by thermal diffusion*. Physical Review, 55(11):1083, 1939.
- [71] Clusius, K. und Flubacher, P.: *Das Trennrohr XXII. Einfluss der Massenverteilung bei der Thermodiffusion zwischen  $^{40}\text{Ar}$  und  $\text{H}^{35}\text{Cl}$ ,  $\text{H}^{37}\text{Cl}$ ,  $\text{D}^{35}\text{Cl}$  und  $\text{D}^{37}\text{Cl}$* . Helvetica Chimica Acta, 41:2323, 1958.
- [72] Waldmann, L.: *Transporterscheinungen in Gasen von mittleren Druck*. Handbuch der Physik, 1958.
- [73] Schirdewahn, J., Klemm, A. und Waldmann, L.: *Thermodiffusion in  $\text{D}_2\text{-H}_2$  und anderen Wasserstoffgemischen*. Zeitschrift für Naturforschung - Section A Journal of Physical Sciences, 16(2):133, 1961.
- [74] Reichenbacher, W. und Klemm, A.: *Thermodiffusion in  $\text{T}_2\text{-H}_2$ ,  $\text{DT-H}_2$  und  $\text{T}_2\text{-D}_2$* . Zeitschrift für Naturforschung, 19 a:1051, 1964.
- [75] Rabinovich, G. D.: *Approximate evaluation of the thermal diffusion constant in liquid isotopic mixtures*. Journal of engineering physics, 15(6):1179, 1968.

- [76] Rutherford, W. M.: *Separation of isotopically substituted liquids in the thermal diffusion column*. The Journal of Chemical Physics, 59(11):6061, 1973.
- [77] Ma, N. und Beyerlein, A.: *The  $^2\text{H}$  thermal diffusion isotope effect in benzene and methanol*. The Journal of Chemical Physics, 78(11):7010, 1983.
- [78] Rutherford, W. M.: *Effect of mass distribution on the isotopic thermal diffusion of substituted benzenes*. The Journal of Chemical Physics, 81(12):6136, 1984.
- [79] Rutherford, W. M.: *Isotopic thermal diffusion of carbon disulfide in the liquid phase*. The Journal of Chemical Physics, 86(1):397, 1987.
- [80] Rutherford, W. M.: *Effect of mass distribution on the isotopic thermal diffusion of benzenes*. The Journal of Chemical Physics, 86(9):5217, 1987.
- [81] Rutherford, W. M.: *Effect of carbon and hydrogen isotopic substitutions on the thermal diffusion of benzene*. The Journal of Chemical Physics, 90(1):602, 1989.
- [82] Debuschewitz, C. und Köhler, W.: *Molecular origin of thermal diffusion in benzene+cyclohexane mixtures*. Physical Review Letters, 87(5):55901, 2001.
- [83] Wittko, G. und Köhler, W.: *On the temperature dependence of thermal diffusion of liquid mixtures*. Epl, 78(4):46007, 2007.
- [84] Chapman, S. und Dootson, F. W.: XXII. *A note on thermal diffusion*. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 33(195):248, 1917.
- [85] Chapman, S.: *On the Kinetic Theory of a Gas. Part II*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, 217:115, 1917.
- [86] Hartmann, S.: *Über additive Beiträge zum Soret-Effekt in molekularen Flüssigkeiten*. Doktorarbeit, Universität Bayreuth, 2014.
- [87] Wilhelm, E. und Battino, R.: *Estimation of Lennard-Jones (6,12) Pair Potential Parameters from Gas Solubility Data*. The Journal of Chemical Physics, 55(8):4012, 1971.
- [88] Schock, F.: *Untersuchungen zum asymptotischen Grenzwert des Thermodiffusionskoeffizienten kleiner Moleküle*. Diplomarbeit, Universität Bayreuth, 2012.
- [89] Alonso De Mezquia, D., Bou-Ali, M., Madariaga, J. und Santamaría, C.: *Mass effect on the Soret coefficient in n-alkane mixtures*. Journal of Chemical Physics, 140(8):084503, 2014.
- [90] Baled, H., Xing, D., Katz, H., Tapriyal, D., Gamwo, I., Soong, Y., Bamgbade, B., Wu, Y., Liu, K., McHugh, M. und Enick, R.: *Viscosity of n-hexadecane, n-octadecane and n-eicosane at pressures up to 243 MPa and temperatures up to 534 K*. Journal of Chemical Thermodynamics, 72:108, 2014.
- [91] Hartmann, S., Morozov, K. I., Wittko, G., Sadowski, G., Köhler, W. und Albers, K.: *Thermophobicity of Liquids: Heats of Transport in Mixtures as Pure Component Properties*. Physical Review Letters, 109(6):065901, 2012.

- [92] Hartmann, S., Wittko, G., Schock, F., Groß, W., Lindner, F., Köhler, W. und Morozov, K. I.: *Thermophobicity of liquids: Heats of transport in mixtures as pure component properties - The case of arbitrary concentration*. Journal of Chemical Physics, 141(13):134503, 2014.
- [93] Shukla, K. und Firoozabadi, A.: *A new model of thermal diffusion coefficients in binary hydrocarbon mixtures*. Industrial and Engineering Chemistry Research, 37(8):3331, 1998.
- [94] Wedler, G.: *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*. WILEY-VCH Verlag GmbH Co. KGaA, Weinheim, 5. Auflage, 2004.
- [95] Gross, J. und Sadowski, G.: *Perturbed-chain SAFT: An equation of state based on a perturbation theory for chain molecules*. Industrial and Engineering Chemistry Research, 40(4):1244, 2001.
- [96] Tochigi, K., Tiegs, D., Gmehling, J. und Kojima, K.: *Determination of new asog parameters*. Journal of Chemical Engineering of Japan, 23(4):453, 1990.
- [97] Renon, H. und Prausnitz, J. M.: *Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures*. AIChE Journal, 14(1):135, 1968.
- [98] Abrams, D. und Prausnitz, J.: *Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems*. AIChE Journal, 21(1):116, 1975.
- [99] Gmehling, J., Anderson, T. und Prausnitz, J.: *Solid-Liquid Equilibria Using UNIFAC*. Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals, 17(4):269, 1978.
- [100] Fredenslund, A., Jones, R. und Prausnitz, J.: *Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures*. AIChE Journal, 21(6):1086, 1975.
- [101] Weidlich, U. und Gmehling, J.: *A Modified UNIFAC Model. 1. Prediction of VLE,  $h^E$ , and  $\gamma^\infty$* . Industrial and Engineering Chemistry Research, 26(7):1372, 1987.
- [102] Jakob, A., Grensemann, H., Lohmann, J. und Gmehling, J.: *Further development of modified UNIFAC (Dortmund): Revision and extension 5*. Industrial and Engineering Chemistry Research, 45(23):7924, 2006.
- [103] Constantinescu, D. und Gmehling, J.: *Further development of modified UNIFAC (Dortmund): Revision and extension 6*. Journal of Chemical and Engineering Data, 61(8):2738, 2016.
- [104] DDBST GmbH: *Parameters of the Modified UNIFAC (Dortmund) Model*, 2020. <http://www.ddbst.com/published-parameters-unifac.html>.
- [105] Furtado, F. und Firoozabadi, A.: *Fickian and thermal diffusion coefficients of binary mixtures of isobutylbenzene and n -alkanes at different concentrations from the optical beam deflection technique*. The Journal of Chemical Physics, 151(2):024202, 2019.
- [106] Roux, A. H., Grolier, J. P. E., Inglese, A. und Wilhelm, E.: *Excess Molar Enthalpies, Excess Molar Heat Capacities and Excess Molar Volumes of (Fluorobenzene + an n-Alkane)*. Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, 88(10):986, 1984.

- [107] Gayol, A., Touriño, A. und Iglesias, M.: *Temperature dependence of the derived properties of mixtures containing chlorobenzene and aliphatic linear alkanes (C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)*. Physics and Chemistry of Liquids, 48(5):661, 2010.
- [108] Inglese, A., Atti, A., Castagnolo, M. und Giglio, A.: *Excess volumes of (bromobenzene + an n-alkane) at 298,15 K*. J. Chem. Thermodynamics, 15:253, 1983.
- [109] Pur, B., Schock, F., Köhler, W. und Morozov, K. I.: *An Unreasonable Universality of the Thermophoretic Velocity*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 11(11):4498, 2020.
- [110] Brandrup, J., Immergut, E. H. und Grulke, E.A. (Herausgeber): *Polymer Handbook*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 4. Auflage, 1999.
- [111] Hartung, M., Rauch, J. und Köhler, W.: *Thermal diffusion of dilute polymer solutions: The role of solvent viscosity*. Journal of Chemical Physics, 125(21), 2006.
- [112] Stadelmaier, D. und Köhler, W.: *From small molecules to high polymers: Investigation of the crossover of thermal diffusion in dilute polystyrene solutions*. Macromolecules, 41(16):6205, 2008.
- [113] Larrañaga, M., Bou-Ali, M., Lapeira, E., Lizarraga, I. und Santamaría, C.: *Thermodiffusion, molecular diffusion and Soret coefficients of aromatic+n-alkane binary mixtures*. Journal of Chemical Physics, 145(13):134503, 2016.
- [114] Hashmi, S., Senthilnathan, S. und Firoozabadi, A.: *Thermodiffusion of polycyclic aromatic hydrocarbons in binary mixtures*. Journal of Chemical Physics, 145(18):184503, 2016.
- [115] Lo, H.: *Diffusion Coefficients in Binary Liquid n-Alkane Systems*. Journal of Chemical and Engineering Data, 19(3):236, 1974.
- [116] Harris, K.: *Temperature and density dependence of the self-diffusion coefficient of n-hexane from 223 to 333 K and up to 400 MPa*. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases, 78(7):2265, 1982.
- [117] Douglass, D. und McCall, D.: *Diffusion in paraffin hydrocarbons*. Journal of Physical Chemistry, 62(9):1102, 1958.
- [118] Tofts, P., Lloyd, D., Clark, C. A., Barker, G. J., Parker, G. J.M., McConville, P., Baldock, C. und Pope, J. M.: *Test liquids for quantitative MRI measurements of self-diffusion coefficient in vivo*. Magnetic Resonance in Medicine, 43(3):368, 2000.
- [119] Winkelmann, J.: *Self-diffusion coefficient of heptadecane*. In: Lechner, M D (Herausgeber): *SpringerMaterials*, Band 15B1. Springer-Verlag GmbH Germany, 2017. [https://materials.springer.com/lb/docs/sm\\_lbs\\_978-3-540-73735-3\\_253](https://materials.springer.com/lb/docs/sm_lbs_978-3-540-73735-3_253).
- [120] Rauch, J.: *Diffusion und Thermodiffusion in Polymerlösungen*. Doktorarbeit, Universität Bayreuth, 2006.
- [121] Einstein, A.: *Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen*. Annalen der Physik, 324(2):289, 1906.

- [122] Einstein, A.: *Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen*. Annalen der Physik, 322:549, 1905.
- [123] Einstein, A.: *Zur Theorie der Brownschen Bewegung*. Annalen der Physik, 324(2):371, 1906.
- [124] Einstein, A.: *Elementare Theorie der Brownschen Bewegung*. Zeitschrift für Elektrotechnik und Elektrochemie, 14(17):235, 1908.
- [125] Smoluchowski, M.: *Zur kinetischen Theorie der Brownschen Molekularbewegung und der Suspensionen*. Annalen der Physik, Seite 756, 1906.
- [126] Cappelezzo, M., Capellari, C. A., Pezzin, S. H. und Coelho, L. A. F.: *Stokes-Einstein relation for pure simple fluids*. Journal of Chemical Physics, 126(22):224516, 2007.
- [127] Gogonea, V., Băleanu-Gogonea, C. und Osawa, E.: *Solvent hard sphere diameter from van der Waals volume A statistical analysis of computed and solubility determined solvent diameters*. Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, 432(3):177, 1998.
- [128] Ben-Amotz, D. und Herschbach, D.: *Estimation of effective diameters for molecular fluids*. Journal of Physical Chemistry, 94(3):1038, 1990.
- [129] Edward, J.: *Molecular volumes and the Stokes-Einstein equation*. Journal of Chemical Education, 47(4):261, 1970.
- [130] Singh, V., Tiwari, K. K. und Singh, V. K.: *Theoretical predictions of viscosity of binary and ternary liquid mixtures at 298.15 K*. Asian Journal of Chemistry, 20(6):4173, 2008.
- [131] Togo, M., Inamori, Y. und Shimoyama, Y.: *Phase transitions on (liquid + liquid) equilibria for (water + 1-methylnaphthalene + light aromatic hydrocarbon) ternary systems at T = (563, 573, and 583) K*. Journal of Chemical Thermodynamics, 55:1, 2012.
- [132] Strobl, G.: *The Physics of Polymers*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 2. Auflage, 1997.
- [133] Doi, M.: *Introduction to Polymer Physics*. Oxford University Press, Oxford, 1996.
- [134] Burchard, W. und Ross-Murphy, S. B. (Herausgeber): *Physical Networks Polymers and Gels*. Elsevier Applied Science, London, New York, 1990.
- [135] Flory, P.: *Statistical Mechanics of Chain Molecules*. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1969.
- [136] Tipler, P. und Mosca, G.: *Physik für Wissenschaftler und Ingenieure*. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 6. Auflage, 2009.
- [137] Croccolo, F., Arnaud, M., Bégué, D. und Bataller, H.: *Concentration dependent refractive index of a binary mixture at high pressure*. Journal of Chemical Physics, 135(3):034901, 2011.
- [138] Olson, J. und Horne, F.: *Direct determination of temperature dependence of refractive index of liquids*. The Journal of Chemical Physics, 58(6):2321, 1973.





# Publikationen

Nachfolgend werden die Publikationen, welche im Rahmen dieser Arbeit als Erst- oder Koautor entstanden, chronologisch aufgeführt.

- Bataller, H., Triller, T., Pur, B., Köhler, W., Ortiz de Zárate J. M. und Croccolo, F.: *Dynamic analysis of the light scattered by the non-equilibrium fluctuations of a ternary mixture of polystyrene-toluene-n-hexane*. European Physical Journal E, 40(3), 2017
- Schraml, M., Sommer, F., Pur, B., Köhler, W., Zimmermann, G., Witusiewicz, V. T. und Sturz, L.: *Measurements of non-isothermal transport coefficients in a near-eutectic succinonitrile/(d)camphor mixture*. Journal of Chemical Physics, 150(20), 2019
- Pur, B., Köhler, W. und Morozov, K. I.: *The Soret effect of halobenzenes in n-alkanes: The pseudo-isotope effect and thermophobicities*. Journal of Chemical Physics, 152(5), 2020
- Pur, B., Schock, F., Köhler, W. und Morozov, K. I.: *An Unreasonable Universality of the Thermophoretic Velocity*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 11(11), 2020



# Datenstruktur

Nachfolgenden werden die entsprechenden Pfade zu den in dieser Arbeit experimentell ermittelten Daten angegeben. Dabei befinden sich die Dateien unter dem Verzeichnis /home/btpw27/Alkane/Auswertungen/Zusammenfassung und alle weiteren Pfade werden relativ dazu angegeben. Die Abkürzungen für die Systeme unter Systemname lauten: Fluor (Fluorbenzol), Chlor (Chlorbenzol), Brom (Brombenzol) und BrN bzw. BRN (jeweils Bromnaphthalin).

## Transportkoeffizienten

Die Transportkoeffizienten der einzelnen Mischungen finden sich unter den nachfolgenden Dateipfaden.

### Halogenbenzol/Alkan-Mischungen

`/[Halogenbenzol]/Transportkoeffizienten_nachgemessen/[Alkan]_[Systemname]`

mit Halogenbenzol = [Fluorbenzol, Chlorbenzol, Brombenzol]  
Alkan = [Hexan, Heptan, Oktan, Dekan, Dodekan, Tetradekan, Hexadekan]  
Systemname = [Fluor, Chlor, Brom]

### Bromnaphthalin/Alkan-Mischungen

`/Bromnaphthalin/Transportkoeffizienten/[Alkan]_BrN`

mit Alkan = [Hexan, Heptan, Oktan, Dekan, Dodekan, Tetradekan, Hexadekan]

## Kontrastfaktoren

Die Brechungsindizes sowie Daten für den Kontrastfaktor  $(\partial n / \partial T)_{p,c}$  finden sich unter:

`/Kontrast/[Systemname]_[Alkan]`

mit Systemname = [Fluor, Chlor, Brom, BRN]  
Alkan = [Hexan, Heptan, Oktan, Dekan, Dodekan, Tetradekan, Hexadekan]



# Danke!

Zusammen mit den Seiten dieser Arbeit endet nun auch meine Zeit an der Universität Bayreuth. Daher möchte ich an dieser Stelle nochmals einigen Personen *Danke* sagen.

**Werner Köhler** danke ich, dass er sich als Doktorvater bereit gestellt und mir so diese Arbeit ermöglicht hat. In dieser Zeit hatte er stets ein offenes Ohr bei Problemen und stand immer für Diskussionen bereit, welche nach komplizierter Datenauswertung dann auch hin und wieder in Urlaubsanekdoten endeten: So lernte ich neben möglichen Verbesserungen des Experiments auch wie man optimal das Nordlicht fotografiert oder dass ein USA-Trip niemals ohne einen Abstecher nach *Hooper* vollständig wäre - einer Stadt die man gesehen haben muss, weil es dort absolut nichts zu sehen gibt.

**Lothar Kador** möchte ich danken, dass er trotz vollem Terminkalender sich bereit erklärt hatte das Zweitgutachten für meine Arbeit zu erstellen.

Des Weiteren möchte ich **Werner Reichstein** danken: nicht nur für technische Unterstützung sondern auch für die unterschiedlichsten organisatorischen Dinge und natürlich für seine Funktion als optimaler Umzugsausstatter (Kartons, Malervlies oder Sackkarre).

In diesem Zuge danke ich auch **Stefan Schlicht**, der nicht nur für elektrische Fragen im Dienstlichen oder Privaten eine gute Anlaufstelle war, sondern mir auch die Welt der nahezu unzerbrechlichen Weingläser näher gebracht hat.

Ein besonderer Dank geht an **Thomas Triller**. Thomas hat mich nicht nur bei jedem PC-Problem, Physik-Problem oder Problem-Problem unterstützt, sondern wurde mir im Laufe der Jahre auch ein guter Freund. In den gefühlten drei Quadratmetern unseres Büros wurde über Experimente und Physik diskutiert, viel (sehr viel) geflucht, mit Raketen geschossen und hin und wieder fanden auch Drohnenschlachten statt. Dennoch gab es auch Raum für Kreativität, so wurde das Wort *gewüütweilt* geboren sowie Schrödinger's Smiley :) . Auch der einzig wahre *ElDiffusio* fand seinen Weg an das Seil (woher kommt das eigentlich nochmal?). Die zahlreichen Gespräche (mit der Tendenz zur Selbsthilfegruppe) und deine hilfsbereite Art haben mir viel geholfen und meinen Alltag bereichert.

Erst etwas später lernte ich **Marcel Schraml** und **Daniel Sommermann** kennen, doch auch euch möchte ich für letzten Jahre und die vielen Diskussion/Gespräche/Flüche danken. Es gab mit euch viele lustige Momente, sei es die Justage auf Plastik, eine unglaubliche Motivation für Ubahnen (und deren Geräusche!) oder sogar die Überredungskunst, die mich am Firmenlauf hat teilnehmen lassen.

**Daniel Zalami** möchte ich nicht nur als Kollegen, sondern auch als Freund danken. Der tägliche *vK*-Kaffee hat mir oft über den Tag geholfen. Dabei wurde nicht nur sicher gestellt, dass mein Koffeein-Spiegel nie einen kritischen Wert unterschreitet, sondern auch alles (un-)wichtige des Tages diskutiert: seien es aktuelle Forschungsfragen, Algorithmen, Soziales oder wie teuer Steine für ein Aquarium sein können.

Ein großer Dank sei auch an meine Eltern, **Horst** und **Martina**, ausgesprochen: ihr habt mir nicht nur durch finanzielle Mittel das Studium ermöglicht, sondern mich auch zu dem Menschen gemacht der ich geworden bin. Ohne eure Unterstützung von meinen ersten Schritten bis hin zum heutigen Tag, wäre ich sicher nicht so weit gekommen.

Am Ende möchte ich auch dir ganz besonders danken, **Melanie**. Egal wie viel Frust und Verzweiflung der Tag mit sich brachte, du warst stets da um all das auf die Seite zu schieben. Dein Rückhalt in dieser Zeit war mir eine starke Stütze - Danke!

# Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Außerdem erkläre ich, dass ich an keiner weiteren Hochschule einen Promotionsversuch unternommen habe.

Abschließend erkläre ich, dass ich keine gewerblichen Promotionsberater oder -vermittler oder ähnliche Dienstleister in Anspruch genommen habe.

Bayreuth, den

.....

Bastian Pur